

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1909-1910.

N° 17.

ÉTUDE

SUR LE

DOSAGE DE L'ACIDE CITRIQUE

DANS LE LAIT

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

Présentée et soutenue en juillet 1910

PAR

EMILE DESMOULIÈRE

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

EX-INTERNE DES HOPITAUX

ESSAYEUR DIPLOMÉ DU COMMERCE

LAURÉAT DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE (PRIX LAROZE)

MÉDAILLE DE BRONZE DE L'ASSISTANCE PUBLIQUE

JURY { MM. VILLIERS, Président.
BÉHAL, Professeur.
DELEPINE, Agrégé.

✂

PARIS

SOCIÉTÉ FRANÇAISE D'IMPRIMERIE ET DE LIBRAIRIE

ANCIENNE LIBRAIRIE LECÈNE, OUDIN ET C^{ie}

15, rue de Cluny, 15

—
1910



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1909-1910.

N° 17.

ÉTUDE

SUR LE

DOSAGE DE L'ACIDE CITRIQUE

DANS LE LAIT

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

Présentée et soutenue en juillet 1910

PAR

EMILE DESMOULIÈRE

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

EX-INTERNE DES HOPITAUX

ESSAYEUR DIPLOMÉ DU COMMERCE

LAURÉAT DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE (PRIX LAROZE)

MÉDAILLE DE BRONZE DE L'ASSISTANCE PUBLIQUE

JURY { MM. VILLIERS, Président.
BÉHAL, Professeur.
DELEPINE, Agrégé.



PARIS

SOCIÉTÉ FRANÇAISE D'IMPRIMERIE ET DE LIBRAIRIE

ANCIENNE LIBRAIRIE LECÈNE, OUDIN ET C^{le}

15, rue de Cluny, 15

—
1910



PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUIGNARD, Directeur, Membre de l'Institut. O *, Q I.
BOUCHARDAT, Assesseur, O *, Q I.
E MUSSON, Secrétaire, Q I.

PROFESSEURS

MM. BOUCHARDAT, O *, Q I. . . . Hydrologie et minéralogie.
GUIGNARD, Membre de l'Institut,
O *, Q I. . . . Botanique générale.
VILLIERS, *, Q I. . . . Chimie analytique.
BOURQUELOT, *, Q I. . . . Pharmacie galénique.
GAUTIER, *, Q I. . . . Chimie minérale.
RADAIS, Q I. . . . Cryptogamie
BÉHAL, *, Q I. . . . Chimie organique
PERROT, *, Q I. . . . Matière médicale.
COUTIÈRE, Q I. . . . Zoologie.
BERTHELOT, Q I. . . . Physique
GRIMBERT, Q I. . . . Chimie biologique.
MOUREU, *, Q I. . . . Pharmacie chimique.
LEBEAU, Q I. . . . Toxicologie.

Professeurs honoraires : MM. MARCHAND, Q I. ; JUNGFLEISCH,
O *, Q I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. GUERBET, Q I.	MM. GUÉRIN, Q I.
DELÉPINE, Q I.	GUÉGUEN Q I.
VALEUR, Q A.	LUTZ, Q I.
BOUGAULT, Q A.	HÉRISSEY, Q I.
TASSILLY, Q I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, Q I. . . . Chimie générale.
COUSIN, Q I. . . . Chimie analytique.
SOUÈGES. . . . Micrographie.
MOURLOT, Q I. . . . Physique.
BARTHELAT, Q I. . . . Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, Q A.
Bibliothécaire : M. DORVEAUX, Q I.

A MONSIEUR A. VILLIERS,

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Hommage très respectueux.

A MONSIEUR L. PORTES,

PHARMACIEN EN CHEF DE L'HOPITAL SAINT-LOUIS

*Hommage de reconnaissance
et de respectueux dévouement.*

INTRODUCTION

Le sujet que nous avait proposé tout d'abord M. le professeur Villiers était le suivant : Recherches sur l'application de la réaction Denigès à l'établissement d'un procédé de dosage pondéral de l'acide citrique dans le lait. Nous verrons que cette application est impossible à réaliser, vu l'inconstance des résultats obtenus.

Intéressé par cette question du dosage de l'acide citrique dans le lait, nous nous sommes décidé à poursuivre plus avant nos essais dans cette voie, d'autant plus que les rares chiffres publiés jusqu'à ce jour sur la teneur du lait en acide citrique ont été obtenus par des méthodes qui manquent totalement de précision.

Recherche d'un procédé de dosage exact et application de ce procédé à différents laits, tels sont les deux points que nous nous sommes proposé d'étudier dans ce travail. Au cours de nos essais, nous avons été entraîné parfois à approfondir certaines questions qui semblent un peu en dehors du sujet ; ces questions présentent néanmoins un intérêt suffisant pour que nous n'ayons pas jugé bon de les supprimer dans le compte rendu de notre étude.

Le plan que nous avons adopté est le suivant :

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I. — Étude critique des procédés actuels de dosage de l'acide citrique dans le lait.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE II. — Réaction Denigès étudiée en vue d'un dosage pondéral.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE III. — Extraction de l'acide citrique du lait.

CHAPITRE IV. — Action de l'acide phosphorique sur l'acide citrique.

CHAPITRE V. — Dosage de l'acide citrique par précipitation à l'état de citrate de baryte en milieu alcoolique et dosage du baryum dans le précipité.

CHAPITRE VI. — Dosage de l'acide citrique dans les citrates par mise en liberté par l'acide sulfurique, épuisement à l'éther, et pesée du résidu éthéré.

CHAPITRE VII. — Recherches sur la séparation quantitative de l'acide citrique et de l'acide phosphorique.

CHAPITRE VIII. — Dosage de l'acide citrique en présence de l'acide phosphorique.

CHAPITRE IX. — Dosage de l'acide citrique en présence d'acide phosphorique et d'acide acétique.

CHAPITRE X. — Dosage de l'acide citrique dans un mélange de citrate et de phosphate avec acide acétique libre.

QUATRIÈME PARTIE

CHAPITRE XI. — Dosage de l'acide citrique dans les laits de femme, de vache, de chèvre, d'ânesse, de brebis et de jument.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Avant d'exposer cette étude, que M. le professeur Villiers veuille bien nous permettre de lui adresser nos remerciements les plus respectueux pour les encouragements et les conseils qu'il nous a donnés dans la conduite de nos recherches.

Nous sommes heureux de lui en exprimer notre vive reconnaissance.

Nous dédions également ce modeste travail à notre maître M. Portes, heureux de l'occasion qui nous est offerte de l'assurer de toute notre reconnaissance. Pendant les quelques années passées dans son laboratoire, et grâce aux conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer, nous avons pu acquérir des notions précieuses sur la chimie analytique, et en particulier sur l'analyse des matières alimentaires.

Nous prions M. Portes d'accepter le témoignage de notre vive gratitude et de notre respectueux dévouement.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE CRITIQUE DES PROCÉDÉS ACTUELS DE DOSAGE DE L'ACIDE CITRIQUE DANS LE LAIT

La présence de l'acide citrique dans le lait de vache a été signalée par Soxhlet en 1888. En concentrant le petit-lait neutralisé par l'eau de chaux, il obtint un précipité cristallin dont les trois quarts étaient constitués par du citrate de chaux. L'auteur trouva ainsi 0,9 à 1 gr. d'acide citrique par litre de lait. Ces résultats furent confirmés par Henckel et Scheibe en 1889.

Vaudin (1), en 1894, indique un procédé permettant d'extraire l'acide citrique du lait : vingt litres de lait frais, écrémés à la machine centrifuge, sont coagulés par la présure. Le sérum obtenu est traité par 4 à 5 gr. d'acide acétique, clarifié avec du blanc de Meudon, en faisant bouillir quelques instants et filtré. On traite par l'acétate de plomb le liquide obtenu ; il se forme un précipité qui est recueilli sur un filtre, lavé, délayé ensuite dans de l'eau distillée et soumis à un courant prolongé d'acide sulfhydrique. Le sulfure de plomb est séparé par filtration, le liquide clair est évaporé dans le vide à une basse température,

(1) Vaudin, *Annales de l'Institut Pasteur*, t. VIII, p. 502, 1894.

et le résidu obtenu traité par un excès d'éther à 65°. On laisse en contact plusieurs jours en agitant fréquemment. La solution étherée est alors filtrée, puis distillée. Le résidu aqueux est placé dans le dessiccateur. On obtient des cristaux légèrement colorés qu'on essore et purifie par de nouvelles cristallisations. Vaudin admet que le lait de vache contient par litre 1 gr. à 1 gr. 50 d'acide citrique.

Enfin, en 1898, Denigès (1) signale un nouveau procédé de recherche : si, après avoir porté à l'ébullition, dans un tube à essai, une solution d'acide citrique additionnée de sulfate mercurique (obtenu en dissolvant 5 gr. d'oxyde de mercure dans 20 cc. acide sulfurique dilué dans 100 cc. eau), on y verse quelques gouttes de solution diluée de permanganate de potasse, l'acide citrique donne, par oxydation, de l'acide acétonedicarbonique, lequel forme avec le sulfate de mercure un composé blanc insoluble. La réaction est très sensible, et en opérant sur un milligr. seulement d'acide, on obtient un trouble blanc très net.

S'appuyant sur cette réaction, l'auteur précité donne le procédé suivant pour doser l'acide citrique dans le lait : « Dans un tube à essai, on introduit 10 cc. de lait, 2 cc. d'une solution récente de métaphosphate de soude fondu à 5 %, et 3 cc. de solution de sulfate mercurique. On agite et on filtre. A 7 cc. 1/2 du filtrat limpide, on ajoute 1/2 cc. de sulfate de manganèse à 10 % et porte à l'ébullition. On ajoute alors, aussitôt, en les espaçant chacune d'un intervalle de 6 à 8 secondes, quatre gouttes d'une solution à 2 % de permanganate de potasse. On porte de nouveau à l'ébullition et on ajoute encore, dans les mêmes conditions, quatre gouttes de liqueur permanganique, puis on achève la décoloration par une goutte

(1) Denigès, *Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux*, février 1898, p. 33.

d'eau oxygénée. On obtient ainsi, suivant la dose d'acide citrique, une opalescence ou un précipité.

« Pour le dosage, dans cinq tubes à essai de même calibre, portant respectivement les numéros 1, 2, 4, 6, 8, on met 5 cc. d'une solution de lactose sensiblement de même titre que le lait à essayer ; 1 cc. de PO_3Na , 1 cc. $\frac{1}{2}$ de SO_4Hg , $\frac{1}{2}$ cc. de SO_4Mn et autant de vingtièmes de centimètres cubes d'une solution d'acide citrique à 1 % que l'indique le numéro du tube correspondant. Chaque tube étant traité comme on vient de l'indiquer pour le lait, on examine après refroidissement complet et agitation ou repos, suivant le cas, de quel tube témoin se rapproche, par son degré d'opalescence ou par la masse de son précipité, le tube correspondant au lait essayé lui-même. Supposons que le trouble ou le dépôt, obtenu avec le lait, soit compris entre ceux des liquides des tubes 4 et 6, mais plus rapproché du tube 4. on dira que le lait renferme par litre 0 gr. 45 d'acide citrique à 5 ctgr. près. Ajoutons que pour les laits dont la teneur en acide citrique dépasse 0 gr. 80 par litre, il est bon de diluer à $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{4}$ avant l'essai comparatif. Cette dilution doit toujours être effectuée avec les laits riches en caséine, comme celui de brebis. »

La méthode suivie par Vaudin pour isoler l'acide citrique n'est pas, à proprement parler, un procédé de dosage, mais plutôt un procédé de recherche, ainsi que le dit l'auteur lui-même. Il est en effet très difficile, pratiquement, d'opérer sur une quantité semblable de lait. De plus, la précipitation de l'acide citrique dans le petit-lait, par l'acétate de plomb, est incomplète, ainsi que nous le verrons plus loin. Enfin l'épuisement par l'éther du résidu obtenu par évaporation dans le vide de la solution citrique est insuffisant et gagnerait à être fait d'une façon plus méthodique.

Le procédé préconisé par Denigès a par contre l'avantage

incontestable de ne nécessiter que très peu de liquide, quelques centimètres cubes seulement. Mais, malheureusement, il est loin d'être exact, ainsi que nous allons le montrer.

Afin de nous familiariser avec la réaction Denigès, et afin d'opérer les dosages dans des conditions nettement déterminées et toujours identiques, nous avons commencé par faire des essais avec une solution très diluée d'acide citrique pur. Nous nous sommes aperçu alors combien il était difficile de comparer exactement, d'après leur masse, les précipités obtenus. D'abord il est indispensable, pour obtenir une précipitation complète, d'ajouter un excès de permanganate, nécessairement variable suivant la dose d'acide citrique employée, jusqu'à légère coloration brune, que l'on fait disparaître par une goutte d'eau oxygénée.

En opérant sur un même poids d'acide et de façon aussi semblable qu'il est possible de le faire dans la pratique, c'est-à-dire en portant à l'ébullition le même temps et avec une même quantité de permanganate ajouté à des intervalles égaux, il nous est arrivé d'avoir des précipités tantôt légers et floconneux, tantôt plus ou moins denses. Si on répète la réaction avec des poids différents d'acide citrique, on s'aperçoit que la comparaison des précipités obtenus devient encore plus difficile et entraîne des erreurs assez considérables.

Nous verrons plus loin que le procédé indiqué par Denigès est soumis à d'autres causes d'erreurs que celle que nous venons d'indiquer, erreurs qui sont encore plus importantes.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE II

RÉACTION DENIGÈS ÉTUDIÉE EN VUE D'UN DOSAGE PONDÉRAL

Après les essais précédents, nous avons songé, afin de faire des essais plus rigoureux, à peser les précipités obtenus, et nous avons fait les expériences suivantes :

Dosage *a*. — Mis dans un verre de Bohême 20 cc. de solution d'acide citrique à 1 pour 200, soit 0 gr. 10 d'acide cristallisé à une molécule d'eau, plus 150 cc. d'eau distillée et 20 cc. de solution de sulfate mercurique formule Denigès.

Le liquide est porté à l'ébullition, et celle-ci étant maintenue, on ajoute goutte à goutte une solution de permanganate de potasse à 2 pour 100, à raison d'une goutte toutes les 5 secondes environ, en agitant continuellement et laissant bouillir pendant une minute après une addition de dix gouttes de permanganate. On continue ainsi jusqu'à ce que le liquide se colore légèrement en brun, et finalement, après 2 minutes d'ébullition, on ajoute quelques gouttes d'eau oxygénée pour décolorer. Le précipité est alors jeté sur un double filtre taré, lavé à l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que le liquide de lavage ne soit plus acide, et séché à l'étuve à 100° pendant 4 ou 5 heures. Le lavage est des plus faciles, car le pré-

cipité est très lourd et ne traverse jamais les filtres. Nous avons obtenu ainsi 0 gr. 297 de précipité.

Afin de nous rendre compte si la proportion de sulfate mercurique n'avait pas d'influence sur le dosage, nous avons fait les expériences ci-après, en opérant exactement comme il a été dit plus haut :

		Poids du précipité obtenu
N ^o 1	{ 20 cc. solution acide citrique à 1 pour 200. 5 cc. sulfate mercurique. 150 cc. eau distillée }	0 gr. 212
N ^o 2	id. n ^o 1, mais avec 10 cc. SO ⁴ Hg.	0 gr. 274
N ^o 3	id. avec 15 cc. SO ⁴ Hg.	0 gr. 313
N ^o 4	id. avec 20 cc. SO ⁴ Hg.	0 gr. 330
N ^o 5	id. avec 30 cc. SO ⁴ Hg.	0 gr. 304
N ^o 6	id. avec 40 cc. SO ⁴ Hg.	0 gr. 291
N ^o 7	id. avec 50 cc. SO ⁴ Hg.	0 gr. 230

Ainsi qu'on peut le voir, le poids du précipité croît d'abord à mesure que la proportion de sulfate mercurique augmente, puis rediminue ensuite.

En se maintenant dans des limites déterminées, nous pouvions espérer cependant faire des dosages avec une précision suffisante, et, en adoptant la proportion de 20 cc. de sulfate mercurique pour 10 ctgr. d'acide citrique, proportion pour laquelle le précipité a atteint le maximum de poids, nous avons cherché à déterminer l'influence du lactose sur la précipitation :

		Poids du précipité obtenu
N ^o 8	{ 20 cc. solution acide citrique à 1 pour 200. 20 cc. sulfate mercurique. 150 cc. eau distillée. }	0 gr. 318
N ^o 9	{ 20 cc. solution acide citrique. 20 cc. sulfate mercurique. 5 cc. solution de lactose à 50 pour 1000. 150 cc. eau distillée. }	0 gr. 290
N ^o 10	id. n ^o 9, mais avec 10 cc. solution lactose.	0 gr. 249
N ^o 11	id. avec 30 cc. solution lactose.	0 gr. 230
N ^o 12	id. avec 50 cc. solution lactose.	0 gr. 202

Le lactose entrave donc la précipitation, et dans l'application de la réaction Denigès au dosage par pesée de l'acide citrique dans le lait, il eût été de toute nécessité d'éliminer ce produit.

Il est encore plus indispensable d'éliminer les chlorures, car ceux-ci, qui normalement existent dans le lait de vache à la dose de 2 gr. environ par litre, influent encore davantage que le lactose sur la réaction, ainsi que les dosages suivants le démontrent :

		Poids du précipité obtenu
N° 13	20 cc. solution acide citrique à 2 pour 100. . .	0 gr. 214
	20 cc. sulfate mercurique	
	150 cc. eau distillée.	
	1 cc. sol. NaCl au 10 ^e , soit 0 gr. 10 NaCl. . .	
N° 14	id. n° 13, avec 0 gr. 20 NaCl. . .	0 gr. 121
N° 15	id. avec 0 gr. 50 NaCl. . .	0

Avant de songer à l'application, au lait, de ce procédé par pesée, nous avons alors refait deux précipitations avec 20 cc. de solution citrique et 20 cc. SO^4Hg , toujours dans les conditions fixées plus haut, afin de nous rendre compte si deux dosages identiques nous donneraient les mêmes résultats :

Dosage b. — poids du précipité obtenu 0 gr. 324

Dosage c. — — 0 gr. 323

chiffres assez rapprochés, mais différant très sensiblement du dosage a et du n° 4 qui étaient faits avec le même poids d'acide citrique.

Il était intéressant de doser le mercure contenu dans ces différents précipités, afin de voir s'il y a constance dans le poids réel du mercure ou dans son rapport avec le poids du précipité.

Nous avons employé pour ces dosages le procédé suivant :

le précipité et le filtre sont introduits dans un ballon de 250 cc. et additionnés de 40 cc. d'acide chlorhydrique et 60 cc. d'acide azotique. Le ballon est chauffé au bain de sable, et un peu avant ébullition, on commence les additions de chlorate de potasse. En employer 6 à 7 gr. environ, versés en 4 ou 5 fois. Continuer à chauffer jusqu'à ce qu'il ne reste plus dans le ballon que 15 à 20 cc. de liquide. Laisser un peu refroidir, ajouter environ 100 cc. d'eau tiède; filtrer, laver le ballon et le filtre à plusieurs reprises avec un peu d'eau tiède. Les liquides sont recueillis dans un verre à pied, et on ajoute de l'eau distillée jusqu'à faire un volume de 300 cc. environ. Après refroidissement complet, on verse 1 cc. environ d'acide chlorhydrique pur et 3 cc. d'acide phosphoreux en solution au dixième. On agite, puis laisse au repos pendant 12 heures. On recueille alors le précipité sur un double filtre taré, on lave à l'eau distillée froide, puis on fait sécher à l'étuve à 80° et on pèse. Ce procédé, que nous avons fréquemment employé pour des dosages de mercure dans des composés organiques, est rigoureusement exact.

Deux dosages faits chacun sur 1 gr. du produit obtenu en précipitant par le permanganate en présence de sulfate de mercure une assez grande quantité d'acide citrique, ont donné comme poids de calomel :

0 gr. 863 et 0 gr. 865

ce qui fait 0 gr. 734 et 0 gr. 736 de mercure

soit en moyenne 73, 5 % de mercure dans le précipité.

Nous avons fait le dosage du mercure dans tous les précipités recueillis dans les expériences précédentes et nous avons obtenu les résultats suivants :

		Poids du précipité	Poids du calomel	Hg % dans le précipité
Dosage a	20 cc. solution acide citrique à			
	1 pour 200.			
	20 cc. sulfate mercurique.	0,297	0,256	73,4
	150 cc. eau distillée.			
Dosage b	id. dosage a.	0,324	0,304	79,9
Dosage c	id. dosage a.	0,323	0,283	74,6
N° 1	20 cc. solution citrique au 200 ^e .			
	5 cc. sulfate mercurique.	0,212	0,181	72,6
	150 cc. eau distillée.			
N° 2	id. N° 1 avec 10 cc. SO ⁴ Hg.	0,274	0,218	67,5
N° 3	id. avec 15 cc. SO ⁴ Hg.	0,313	0,257	69,9
N° 4	id. avec 20 cc. SO ⁴ Hg.	0,330	0,280	72,1
N° 5	id. avec 30 cc. SO ⁴ Hg.	0,304	0,247	69,0
N° 6	id. avec 40 cc. SO ⁴ Hg.	0,291	0,236	68,7
N° 7	id. avec 50 cc. SO ⁴ Hg.	0,230	0,176	65,2
N° 8	20 cc. solution citrique au 200 ^e .			
	20 cc. sulfate mercurique.	0,318	0,275	73,6
	150 cc. eau distillée.			
N° 9	id. n° 8 avec 5 cc. lactose 50 p.	0,290	0,257	75,5
	1.000.			
N° 10	id. avec 10 cc. solution lac-	0,249	0,219	74,7
	tose.			
N° 11	id. avec 30 cc. solution lac-	0,230	0,193	71,2
	tose.			
N° 12	id. avec 50 cc. solution lac-	0,202	0,172	72,2
	tose.			

Ces expériences montrent que l'oxydation de l'acide citrique par le permanganate de potasse, en présence de sulfate mercurique, donne lieu à des réactions complexes, et que la transformation de l'acide citrique en acide acétone dicarbonique ou la précipitation de ce dernier acide par le sulfate de mercure est inconstante.

Nous nous sommes demandé si la quantité d'acide sulfurique libre en présence n'avait pas d'influence sur la précipitation, et nous avons fait dans ce but l'expérience suivante :

20 cc. de solution d'acide citrique à 1 pour 200 + 20 cc. de sulfate mercurique + 100 cc. d'eau distillée + 20 cc. d'acide sulfurique pur

porté à l'ébullition et ajouté solution permanganique au 50^e jusqu'à excès. Il n'y a pas eu de précipité.

En répétant le même essai sans mettre d'acide sulfurique et ajoutant celui-ci lorsque la précipitation par le permanganate est terminée, le précipité se redissout complètement après quelques minutes d'ébullition.

L'oxydation permanganique ne pouvant se faire si on ne se trouve pas en présence d'acide sulfurique libre en quantité suffisante, et le réactif mercurique de Denigès en contenant forcément, on se trouve donc dans un cercle vicieux.

Nous avons essayé également d'opérer l'oxydation permanganique en présence de sulfate de manganèse. Les résultats ont été semblables aux précédents.

La réaction indiquée par Denigès reste donc une méthode de recherche d'une grande sensibilité, mais elle semble inapplicable à un dosage pondéral exact.

En employant l'acide chromique ou le bichromate de potasse en présence d'acide sulfurique, l'acide citrique est complètement oxydé en eau et acide carbonique. On obtient un précipité d'oxyde de chrome; mais on ne peut, en présence de sulfate mercurique, obtenir une précipitation d'un sel de mercure analogue à celui qui se forme dans l'oxydation permanganique. La réaction que nous venons de citer, c'est-à-dire l'oxydation de l'acide citrique par le bichromate de potasse en présence d'acide sulfurique, a d'ailleurs été indiquée comme méthode de dosage par Scheibe (1), la quantité d'acide chromique transformé en oxyde de chrome étant proportionnelle à la quantité d'acide citrique oxydé.

L'auteur titre la solution de bichromate de potasse au moyen d'une solution de sulfate de fer et d'ammoniaque. Il est préfé-

(1) *Ueber Citronensaure*, thèse de Franz Murke, Göttingen, 1893, p. 28.

nable de la titrer d'après des poids connus d'acide citrique pur.

Nous avons essayé cette méthode pour le dosage de l'acide citrique pur et de l'acide citrique du citrate de chaux. Dans les essais faits sur le citrate de chaux, nous avons pris comme dosage type celui que nous indiquerons plus loin et qui consiste à déplacer l'acide citrique des citrates par l'acide sulfurique et à l'entraîner par l'éther. Les résultats sont satisfaisants quand on opère dans des conditions aussi voisines que possible de celles suivant lesquelles a été effectué le titrage de la solution de bichromate.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE III

EXTRACTION DE L'ACIDE CITRIQUE DU LAIT

Dans ce qui suit, nous allons rechercher de quelle façon on peut séparer entièrement l'acide citrique du lait.

D'abord, il est impossible d'opérer sur le lait tel quel, et il est indispensable d'éliminer au moins le beurre et la caséine. On pourrait séparer ces deux principes par défécation ; l'acétate de plomb ne peut être employé, car il précipiterait également la majeure partie de l'acide citrique ; le sulfate de mercure donnerait un meilleur résultat, mais on introduirait de cette façon dans le petit-lait une quantité d'acide sulfurique et de mercure qui générerait dans la suite ; il en est de même du nitrate de mercure.

On peut avoir recours à la présure ; l'emploi de celle-ci présente quelques inconvénients : le coagulum est trop volumineux, le liquide ne filtre pas limpide et contient encore une quantité notable de matières albuminoïdes.

Il nous a paru préférable de préparer le petit-lait comme l'indiquent MM. Villiers et Bertault pour la recherche du mouillage dans le lait par le réfractomètre. Afin d'éliminer le mieux possible les matières albuminoïdes, nous avons doublé la dose d'acide acétique. Le lait est donc additionné de la

moitié de son volume d'acide acétique au 50°, porté 2 ou 3 minutes à l'ébullition au réfrigérant ascendant, puis filtré après refroidissement. Le petit-lait ainsi obtenu est limpide et renferme tous les sels contenus dans le lait ; en effet, en calcinant un volume déterminé de lait et le volume correspondant du petit-lait, nous avons trouvé exactement le même résultat, ce qui était à prévoir.

Comment séparer l'acide citrique des autres sels contenus dans le petit-lait ainsi préparé ? Examinons d'abord les propriétés des différents citrates insolubles dans l'eau pure ou dans l'eau alcoolisée.

On sait que l'acide citrique peut former avec la chaux plusieurs citrates. Lorsqu'on ajoute du chlorure de calcium à une dissolution d'acide citrique, il ne se produit pas de précipité, ni à froid ni à chaud. Si on sature auparavant cette dissolution par l'ammoniaque, on obtient déjà à froid, au bout de plusieurs heures et si la concentration est suffisante, un léger dépôt de citrate neutre de chaux. L'ébullition rend immédiate la précipitation.

On obtient également du citrate neutre de chaux en neutralisant une solution d'acide citrique par un lait de chaux. Le citrate est soluble à froid, quoique, si le liquide est assez concentré, on voit quelquefois se produire, au bout d'un certain temps, des croûtes cristallines très peu solubles ; il suffit de porter à l'ébullition pour obtenir la précipitation.

L'eau de chaux ajoutée en excès ne précipite pas, à froid, les solutions d'acide citrique ou de citrates. En chauffant à l'ébullition, on obtient un précipité volumineux de citrate basique, qui disparaît en grande partie par refroidissement.

L'acide citrique forme avec le baryum un citrate tribasique qu'on peut obtenir en ajoutant goutte à goutte une solution de citrate de soude dans une solution de chlorure de baryum. Le précipité se redissout d'abord ; puis on obtient une masse

gélatineuse un peu soluble dans l'eau à froid, peu soluble à chaud.

Avec le cadmium, l'acide citrique peut également donner un citrate tribasique amorphe, peu soluble à froid. On connaît enfin un citrate neutre de plomb, qu'on peut obtenir, mélangé à du citrate basique, en versant de l'acétate de plomb dans une solution de citrate de soude ou d'ammoniaque.

De tous ces composés, aucun ne permet de faire une séparation directe de l'acide citrique dans le petit-lait. En effet :

La précipitation de l'acide citrique par l'eau de chaux est incomplète en présence de sels minéraux, et surtout le citrate de chaux est soluble dans l'acide acétique ; or ce dernier existe en proportion notable dans notre petit-lait.

Les citrates de baryte et de cadmium ne sont pas insolubles dans l'eau et ne peuvent être précipités complètement que par l'alcool à 70°-80°.

Enfin la précipitation par l'acétate de plomb, déjà imparfaite ou tout au moins très délicate dans une solution pure de citrate de soude ou d'ammoniaque, est très incomplète en présence de sels étrangers, l'acide citrique du citrate neutre formé déplaçant les acides de ceux-ci pour donner un sel acide soluble.

Nous avons été amené ainsi à éliminer du petit-lait les sels minéraux qu'il renferme, et en même temps le lactose qui peut précipiter ultérieurement si on a besoin de faire des précipitations en milieu alcoolique. Nous nous sommes basé, pour cette séparation, sur ce fait que l'acide citrique est un peu soluble dans l'éther, alors que les autres principes du petit-lait sont insolubles. Nous avons donc évaporé celui-ci au bain-marie, et, afin d'obtenir un résidu commode à pulvériser et se laissant facilement pénétrer par l'éther, nous avons ajouté, au moment où l'extrait commence à être sirupeux, 4 gr. environ de silice pulvérisée. Il est indispensable d'agiter très sou-

vent pendant la fin de l'évaporation. Il reste en effet, dans le petit-lait, un peu de matière albuminoïde qui donnerait à la masse une consistance telle qu'il serait impossible ensuite de la pulvériser.

La dessiccation étant terminée, on laisse refroidir ; on pulvérise l'extrait obtenu avec un pilon de verre, en détachant avec une spatule les parties adhérentes à la capsule. Puis on triture avec de l'acide sulfurique étendu afin de mettre l'acide citrique en liberté.

Quelle quantité d'acide sulfurique devra-t-on employer ? Il est nécessaire d'abord de le diluer suffisamment pour ne pas attaquer les acides organiques et le sucre de lait, ce qui arriverait si on employait l'acide concentré. Diverses expériences nous ont prouvé que, en diluant l'acide de 3 fois son poids d'eau, il n'y a aucune décomposition à craindre. Nous avons cherché ensuite combien il faut employer d'acide. Pour cela, nous avons commencé par ajouter à l'extrait de 150 cc. de petit-lait obtenu comme précédemment 5 cc. d'acide sulfurique dilué au quart en poids. La masse devient pâteuse ; on triture de temps en temps. Deux heures suffisent largement pour que l'acide citrique soit mis en liberté. On ajoute alors de la silice, en triturant, jusqu'à ce que la masse devienne friable et presque sèche, ce qui n'en nécessite pas une grande quantité, la silice étant très poreuse.

On introduit la matière obtenue dans l'allonge d'un appareil à épuisement, après avoir placé dans le fond un tampon de coton. On nettoie la capsule et le pilon avec un peu de silice qu'on verse également dans l'allonge, puis on épuise par l'éther.

L'acide citrique étant peu soluble dans ce liquide, l'épuisement est assez long. L'appareil qui a été employé est un Soxhlet de 90 cc. environ de capacité, surmonté d'un réfrigérant à boules à large surface de condensation. L'éther était

contenu dans un vase d'Erlenmeyer placé dans un bain-marie maintenu à 50°-55°. Dans ces conditions, un épuisement dure 7 à 8 minutes. La lixiviation a été arrêtée au bout de 10 heures et le liquide éthéré obtenu épuisé par l'eau, en ayant soin de laver à l'eau distillée l'intérieur du flacon d'Erlenmeyer sur les parois duquel l'acide citrique, peu soluble dans l'éther, s'était condensé à l'état sirupeux. Le liquide aqueux obtenu a été chauffé pour chasser l'éther dissous. Il ne contient pas trace de lactose. De plus, l'analyse n'a pu y déceler d'autres acides que l'acide citrique, l'acide acétique, l'acide phosphorique et l'acide sulfurique.

Afin de nous rendre compte du temps nécessaire à la lixiviation, nous avons refait une expérience identique, mais en fractionnant l'épuisement, et remplaçant le vase d'Erlenmeyer par un autre renfermant un égal volume d'éther pur. Les solutions éthérées provenant de chaque portion de la lixiviation ont été introduites dans une boule à décantation et épuisées par de l'eau distillée. Dans les liquides aqueux, nous avons recherché les acides citrique, phosphorique et sulfurique. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

	Acide citrique	Acide phosphorique	Acide sulfurique
Après 1 heure de lixiviation.	présence	0	0
» 3 heures »	présence	présence	0
» 5 heures »	présence	présence	traces
» 7 heures »	traces	présence	traces
» 10 heures »	0	présence	présence

etc... Au bout de 20 heures, il passe encore de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique étant entraîné par l'éther, il y en a évidemment un excès. Plusieurs essais effectués, avec des quantités différentes d'acide, sur un lait de composition moyenne, nous ont permis de constater qu'en réduisant à 3 cc., toujours

pour l'extrait correspondant à 100 cc. de lait, la dose d'acide dilué, il n'en passe pas une trace dans l'éther, pourvu qu'on ait soin d'employer, pour la lixiviation, de l'éther absolument pur.

Il est bon de s'assurer que la silice employée est exempte de bases et de carbonates, autrement une partie de l'acide sulfurique et même de l'acide citrique pourrait s'y fixer. Si elle en contient, il est nécessaire de la traiter par l'acide sulfurique, de la chauffer ensuite dans un creuset en terre jusqu'à disparition des fumées blanches, puis de la laver à l'eau pour enlever les sulfates et les dernières traces d'acide, et de la sécher à l'étuve. La pierre ponce pulvérisée peut être employée à la place de la silice, mais après avoir subi la même purification.

Nous voici donc en présence d'un liquide aqueux renfermant l'acide citrique contenu dans le lait avec un peu d'acide phosphorique et d'acide acétique.

L'acide phosphorique mis en liberté par l'acide sulfurique en même temps que l'acide citrique ne décompose-t-il pas une partie de ce dernier pendant la lixiviation, et à la température de celle-ci? De plus, comment séparer l'acide citrique de l'acide phosphorique?

Telles sont les deux principales questions qui sont maintenant à étudier

CHAPITRE IV

ACTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE SUR L'ACIDE CITRIQUE

L'acide citrique, cristallisé de sa solution aqueuse et à température ordinaire, renferme une molécule d'eau et a pour formule $C^6H^8O^7 + H^2O$. On admet généralement qu'il perd cette molécule d'eau vers 100° . En réalité, l'eau de cristallisation est chassée à une température inférieure.

a. — Nous avons dissous 0 gr. 300 d'acide citrique cristallisé et pur dans 10 cc. d'eau environ, et mis la solution à évaporer au bain-marie, c'est-à-dire à une température comprise entre 80° et 90° . Voici les poids obtenus :

Après 3 heures. . . 0 gr. 278		Après 12 heures. . . 0 gr. 274
» 6 heures. . . 0 gr. 274		» 24 heures. . . 0 gr. 274
Chiffre théorique : 0 gr. 2743.		

b. — Une autre prise d'essai nous a donné des résultats analogues ; opéré sur 0 gr. 210 d'acide citrique cristallisé.

Après 3 heures. . . 0 gr. 1935		Après 12 heures. . . 0 gr. 192
» 6 heures. . . 0 gr. 192		» 24 heures. . . 0 gr. 192
Chiffre théorique : 0 gr. 192.		

Comme on le voit, à la température du bain-marie, l'acide citrique se déshydrate assez rapidement et ne subit pas d'altération sensible, même par un chauffage prolongé.

L'acide citrique anhydre obtenu dans les expériences *a* et *b*, et pesant respectivement 0 gr. 274 et 0 gr. 192, a été placé à l'étuve à une température comprise entre 120° et 130° . Après

4 heures de chauffage, les essais avaient nettement jauni et ne pesaient plus que 0 gr. 240 et 0,1585. Dès la température de 120°, l'acide citrique commence donc à subir une altération marquée.

Afin de savoir comment l'acide citrique se comporte dans le vide sulfurique, nous avons fait les deux essais suivants :

1. — Pris 1 gr. 1935 d'acide citrique cristallisé pulvérisé ; pesé après 48 heures de séjour dans le vide : 1 g. 0945 ; pesé après 5 jours : 1 gr. 0915 ; chiffre théorique : 1 gr. 0912.

2. — Pris 1 gr. 5785 d'acide citrique cristallisé pulvérisé ; pesé après 48 heures de séjour dans le vide sulfurique : 1 gr. 4455 ; pesé après 5 jours : 1 gr. 4435 ; chiffre théorique : 1 gr. 4432.

Au-dessus de l'acide sulfurique, mais à la pression atmosphérique, l'acide citrique se déshydrate également, quoique moins vite. Un échantillon, conservé dans le dessiccateur pendant 5 semaines, a donné au bout de ce temps le poids théorique d'acide anhydre. Par contre, un autre échantillon, conservé à l'air ambiant pendant le même temps, n'avait pas perdu de poids.

Comme il n'existe pas de procédé quantitatif permettant de doser l'acide citrique en présence d'acide phosphorique, il est difficile de se rendre compte de l'altération que peut éprouver cet acide citrique au contact de l'acide phosphorique suivant les proportions de ce dernier et suivant la température.

Nous avons chauffé au bain-marie 0 gr. 420 d'acide citrique anhydre additionnés de 0 gr. 015 d'acide phosphorique PO^3H^3 dissous dans quelques centimètres cubes d'eau, et pesé de temps en temps :

Après 1 heure. . .	0 gr. 438	Après 8 heures. . .	0 gr. 435
» 2 heures. . .	0 gr. 436	» 16 heures. . .	0 gr. 434
» 5 heures. . .	0 gr. 435,5	» 24 heures. . .	0 gr. 433, etc.

La diminution de poids est légère, mais l'acide citrique a jauni très nettement.

Si on augmente la proportion d'acide phosphorique, l'altération est beaucoup plus marquée, ainsi que le montre la diminution de poids dans l'expérience suivante :

0 gr. 250 d'acide citrique cristallisé, soit 0.2285 d'acide anhydre, plus 0 gr. 216 PO^4H^3 .

Après 1 heure. . .	0 gr. 453	Après 12 heures. . .	0 gr. 442
» 3 heures . . .	0 gr. 448	» 24 heures. . .	0 gr. 433
» 6 heures . . .	0 gr. 447		

L'essai qui suit montre que l'altération est beaucoup plus considérable quand de l'acide phosphorique libre se trouve au contact de l'acide citrique pendant la lixiviation étherée faite à chaud, comme nous l'avons indiqué plus haut pour le lait.

Dissous 0 gr. 250 d'acide citrique cristallisé dans quelques centimètres cubes d'eau, ajouté 0 gr. 200 PO^4H^3 en solution, neutralisé par l'eau de baryte en présence de phtaléine, puis évaporé à siccité au bain-marie. Le résidu a été additionné de 3 gr. de silice, de 3 cc. d'acide sulfurique dilué (renfermant 0 gr. 20 SO^4H^2 par centimètre cube) et de 1 cc. d'eau, et trituré avec soin. 3 heures de contact en agitant de temps en temps ; la masse a été alors additionnée d'une quantité de silice suffisante pour donner une poudre assez sèche qui a été épuisée à chaud à l'éther anhydre pendant 20 heures. La solution étherée obtenue, partiellement distillée, a été épuisée par l'eau distillée, et celle-ci évaporée au bain-marie. Nous avons obtenu le résidu suivant :

Pesé après 1 heure. . .	0 gr. 232	Après 5 heures. . .	0 gr. 2135
» 3 heures . . .	0 gr. 216	» 6 heures. . .	0 gr. 213
» 4 heures . . .	0 gr. 214		

Un dosage d'acide phosphorique dans ce résidu nous a donné 0 gr. 026 de PO^4H^3 ; $0,213 - 0,026 = 0,188$ d'acide citrique

anhydre, au lieu de 0,2285 que devaient donner les 0 gr. 250 d'acide citrique cristallisé.

Comme contrôle, nous avons fait le même essai, mais sans mettre d'acide phosphorique ; le résidu pesait 0 gr. 228, chiffre presque théorique.

Il est évident que les expériences précédentes n'ont qu'une valeur relative. Néanmoins elles suffisent à démontrer que, même à une température peu élevée, l'acide phosphorique détruit une partie de l'acide citrique.

Nous avons cru qu'il serait intéressant d'étudier cette réaction de façon un peu plus exacte, et en opérant sur des quantités suffisantes pour pouvoir séparer les produits formés.

50 grammes d'acide citrique cristallisé pur et pulvérisé ont été introduits dans un ballon à distillation fractionnée de 500 cc. avec 100 cc. d'une solution d'acide phosphorique renfermant environ 63,5 % d'acide trihydraté. Le mélange fut chauffé au bain d'huile en élevant lentement la température. Afin de condenser les produits volatils, nous avons disposé à la suite du ballon un long réfrigérant de Liebig, un flacon vide A, puis deux tubes de Liebig B et C renfermant un peu d'eau distillée, et finalement un tube à dégagement se rendant dans une cuve à eau. Le flacon A et les tubes B et C ont été plongés dans la glace pendant toute la durée de l'expérience.

Dès 130°, le mélange subit une sorte d'ébullition et l'eau commence à distiller. Mais jusqu'à 160°, il n'y a pas eu de dégagement de gaz. A cette température également, le mélange se colore légèrement en jaune. La température a été maintenue alors entre 160° et 170°. Le dégagement de gaz, d'abord faible, devient plus rapide. Le premier litre recueilli n'a pas été conservé, car il renfermait l'air contenu dans l'appareil. Le reste du gaz a été recueilli en le fractionnant par 2 litres. Le dégagement a duré près de 4 heures et a fourni au total

6 litres 1/2 environ de gaz. Nous avons alors laissé refroidir l'appareil. Le contenu du ballon avait une assez forte odeur d'acétone. Afin d'entraîner complètement ce corps, nous avons remis 30 cc. d'eau dans le ballon, et nous avons réchauffé celui-ci jusqu'à 160°. L'eau a distillé, et il s'est produit un nouveau dégagement de gaz, mais relativement très faible, 100 cc. environ.

Le gaz produit par la réaction s'est trouvé constitué par un mélange de gaz carbonique et d'oxyde de carbone. Comme nous l'avons indiqué, il a été fractionné en 3 parties pendant l'opération.

Soumise à l'analyse, la première partie a donné pour 100 : 53 cc., 2 d'acide carbonique et 46,8 d'oxyde carbone; la 2^e partie contenait pour 100 : 56,5 de CO² et 43,5 de CO; et la 3^e partie : 61,4 de CO² pour 38,9 de CO.

Les liquides condensés ainsi que les eaux de lavage du flacon et des 2 tubes de Liebig ont été réunis dans un ballon jaugé de 300 cc. Nous avons complété au volume, puis filtré pour séparer quelques gouttelettes huileuses en suspension.

Le liquide obtenu avait une odeur très nette d'acétone. Un dosage de ce corps, fait sur une portion du liquide filtré et d'après la méthode de Marts, a donné 4 gr. 9992 pour 100 cc., soit 4 gr. 9976 d'acétone pour les 300 cc. Le distillat avait également une réaction acide marquée, due, comme nous allons voir, à de l'acide formique et de l'acide acétique. 150 cc. du liquide filtré ont été neutralisés par la soude, additionnés de nitrate d'argent, puis portés à l'ébullition. Le précipité blanc, formé au début par le nitrate d'argent, a noirci, puis il y a eu une forte réduction. L'ébullition a été maintenue en présence d'un excès de nitrate d'argent jusqu'à ce que le liquide, après filtration, ne réduise plus le nitrate d'argent, même après ébullition prolongée. Pendant ce chauffage, nous avons eu soin de maintenir le volume de la liqueur à 150 cc. environ, volume

initial. Le liquide, ainsi privé d'acide formique, a donné par refroidissement de nombreux cristaux blancs en lamelles nacrées, qui ont été recueillis, lavés à l'eau froide et séchés à l'étuve jusqu'à poids constant.

Ces cristaux n'étaient autres que de l'acétate d'argent. En effet, 0 gr. 156 du produit desséché ont donné, après calcination, un résidu d'argent métallique pesant 0 gr. 101, soit 64, 71 %. Or l'acétate d'argent doit renfermer théoriquement 64, 67 % d'argent.

D'ailleurs nous avons pu caractériser l'acide acétique sur une autre portion du distillat après neutralisation et évaporation. Le résidu, chauffé avec de l'acide arsénieux, a dégagé une odeur nette de cacodyle.

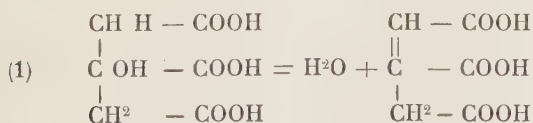
L'examen des gaz dégagés et des produits distillés montre une analogie complète avec l'action de l'acide sulfurique sur l'acide citrique. Dans cette dernière réaction, il se forme, comme on sait, de l'acide aconitique.

Afin de caractériser ce corps dans le résidu obtenu dans notre expérience, le contenu du ballon a été additionné de 100 cc. d'eau. La solution ainsi obtenue est épuisée à cinq reprises par 200 cc. environ d'éther, dans lequel l'acide aconitique est soluble. Les liquides étherés sont lavés avec 20 cc. d'eau distillée pour enlever une bonne partie de l'acide phosphorique entraîné, puis évaporés ; le résidu repris par 500 cc. d'eau est filtré, afin de séparer une partie insoluble, brune et huileuse. Le liquide limpide est additionné d'un lait de chaux jusqu'à réaction franchement alcaline, puis filtré pour séparer le phosphate de chaux insoluble.

Le filtrat a été concentré au bain-marie jusqu'à 20 cc. environ, filtré bouillant et le précipité lavé rapidement avec un peu d'eau de chaux bouillante. Ce précipité doit renfermer l'aconitate de chaux mélangé d'un peu de citrate de chaux et d'impuretés.

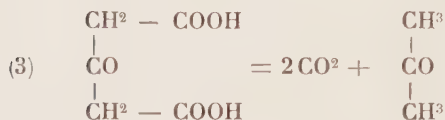
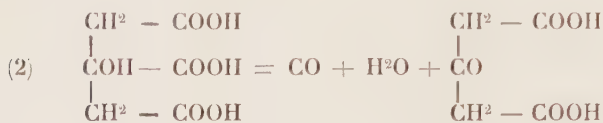
Pour purifier et séparer l'acide aconitique de l'acide citrique, on met le précipité en suspension dans 100 cc. d'eau environ et on sature à l'ébullition par du carbonate de soude. On filtre pour séparer le carbonate de chaux insoluble et on sature l'excès de carbonate de soude par l'acide acétique. La liqueur est alors précipitée par un excès d'acétate neutre de plomb, le mélange de citrate et d'aconitate de plomb recueilli, lavé à l'eau distillée, remis en suspension dans 100 cc. d'eau et saturé par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb est séparé du liquide et celui-ci évaporé à siccité. Le produit obtenu ainsi est repris par un peu d'éther qui dissout l'acide aconitique et des traces seulement d'acide citrique. La solution étherée est lavée deux fois avec 5 cc. d'eau dans une ampoule à décantation, afin d'éliminer tout l'acide citrique. Finalement la solution étherée a été évaporée, le résidu repris par l'eau et celle-ci évaporée dans le vide à froid. On a obtenu ainsi quelques grammes d'un produit légèrement jaune et cristallin, fondant au voisinage de 180° et présentant les caractères de l'acide aconitique.

On sait que, lorsqu'on chauffe de l'acide sulfurique avec de l'acide citrique, ce dernier est décomposé de deux manières. D'un côté, il perd de l'eau et se transforme en acide aconitique d'après l'équation suivante :



Une autre partie se transforme en acide acétone dicarbo-
nique avec formation d'aldéhyde formique. Ce dernier est
décomposé en grande partie en oxyde de carbone et eau.

L'acide acétone dicarbonique se décompose également en acétone et acide carbonique :



Le gaz dégagé pendant la réaction est formé de cinq volumes de gaz carbonique pour trois volumes d'oxyde de carbone.

Nos recherches semblent montrer que l'action de l'acide phosphorique sur l'acide citrique est analogue à celle de l'acide sulfurique.

Nous avons pu caractériser en effet l'acide aconitique dans le résidu de la distillation ; de plus, les liquides condensés renfermaient, comme nous l'avons vu, de l'acétone, de l'acide formique et même de l'acide acétique. Enfin les gaz recueillis pendant la réaction étaient constitués par un mélange de gaz carbonique et d'oxyde de carbone.

E. Bourgoin (1) admet que, lorsqu'on chauffe de l'acide phosphorique avec de l'acide citrique, il se dégage un volume d'oxyde de carbone et deux volumes de gaz carbonique. Cette proportion est celle qui correspond aux réactions citées plus haut. En réalité, ainsi que nous l'avons vu, la proportion des deux gaz n'est pas constante. Dans notre expérience, il y a 53,2 % d'acide carbonique au début, 56,5 % au milieu, et 61,1 % à la fin de la réaction. Ceci montre que la transformation de l'acide citrique en acide acétone dicarbonique doit se

(1) *Encyclopédie chimique de Frémy*, 63, p. 2901.

faire plus facilement que la décomposition de ce dernier corps, et il est probable qu'il est resté dans le ballon une petite quantité d'acide acétone dicarbonique non décomposé.

On peut également expliquer l'augmentation de la proportion d'acide carbonique vers la fin du chauffage par la décomposition d'une petite quantité d'acide aconitique avec formation d'acide itaconique et dégagement d'acide carbonique .
 $C^6H^6O^6 = C^5H^5O^4 + CO^2$.

D'après M. Auschütz (1), qui a étudié cette réaction, l'acide aconitique, à chaud, se décompose en anhydride itaconique et anhydride citraconique par perte d'eau et d'acide carbonique. Une partie de l'anhydride itaconique distille, et au contact de l'eau se retransforme en acide itaconique. Nous avons cherché à caractériser cet acide itaconique dans notre distillat. Une partie de ce dernier, évaporée à froid, a bien donné un léger résidu d'aspect cristallin au microscope, mais ce résidu était trop peu abondant pour qu'on puisse obtenir des réactions précises.

(1) Würtz, 2^e Supplément, p. 1218.

CHAPITRE V

DOSAGE DE L'ACIDE CITRIQUE PAR PRÉCIPITATION A L'ÉTAT DE CITRATE DE BARYUM

On sait que (1) « lorsqu'on ajoute une solution de citrate de soude à une solution de chlorure de baryum, le précipité formé tout d'abord se redissout, puis le liquide se prend en une masse gélatineuse, qui ne devient pas cristalline à l'ébullition, et qui est plus soluble à froid qu'à chaud. Ce précipité obtenu à froid est constitué par du citrate tribarytique $(C^6H^5O^7)_2Ba^3 + 7H^2O$.

« Avec des solutions étendues, il se précipite un sel à 5 équivalents d'eau. En chauffant plusieurs heures, au bain-marie, avec de l'acétate de baryte, il se forme un sel moins hydraté $2(C^6H^5O^7)_2Ba^3 + 7H^2O$. »

Le citrate tribarytique se forme également lorsqu'on neutralise une solution d'acide citrique par de l'eau de baryte en présence de phtaléine. Ce citrate est loin d'être insoluble dans l'eau.

Afin de connaître cette solubilité, 0 gr. 210 d'acide citrique cristallisé ont été dissous dans quelques centimètres cubes d'eau et neutralisés par de l'eau de baryte ; puis nous avons ajouté de l'eau distillée peu à peu, en agitant, jusqu'à dissolution complète du précipité formé tout d'abord. Le volume total nécessaire a été de 110 cc. ; les 0 gr. 210 d'acide citrique ont formé théoriquement 0 gr. 3945 de citrate tribarytique calculé

(1) *Encyclopédie Ch. de Frémy*, 63, p. 2911.

anhydre, ce qui correspond à une solubilité de 3 gr. 6 environ pour 1.000 cc. Après dessiccation du citrate, cette solubilité est de beaucoup diminuée ; cependant elle est encore loin d'être négligeable.

Par contre, ce citrate de baryte est complètement insoluble dans l'alcool, ainsi que nous avons pu nous en assurer.

Nous avons essayé d'utiliser cette propriété pour doser l'acide citrique. Dans ce but, nous avons fait une série d'expériences en partant d'un poids connu d'acide citrique pur. Cet acide était dissous dans 2 ou 3 cc. d'eau, neutralisé par l'eau de baryte en présence de phtaléine, puis précipité par environ 100 cc. d'alcool à 90°, en ayant soin d'ajouter cet alcool peu à peu et en agitant. La quantité d'eau employée est insuffisante pour dissoudre tout le citrate de baryte formé ; néanmoins on obtient ainsi un précipité beaucoup plus facile à laver que si on précipite directement l'acide citrique en liqueur alcoolique.

Après une demi-heure de repos, le précipité a été recueilli sur un double filtre taré, lavé à l'alcool, séché à l'étuve à 120° pendant 5 heures et pesé.

Nous avons ensuite dosé le baryum dans ce précipité. A cet effet, le filtre intérieur contenant le précipité a été replié et introduit dans un creuset de platine. Après calcination du filtre, à température la plus basse possible, nous avons ajouté, après refroidissement, 3 à 4 cc. d'acide sulfurique dilué au quart. Le creuset, étant recouvert pour éviter les projections, a été chauffé d'abord doucement pour chasser l'eau, puis plus fortement pour chasser l'acide sulfurique en excès. Après refroidissement, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique pour reconstituer le sulfate qui a pu être transformé en sulfure par l'action du charbon du filtre, on chauffe pour chasser cet acide sulfurique, on porte au rouge quelques instants et on pèse après refroidissement.

Les résultats de ces expériences ont été consignés dans le

tableau ci-après, dans lequel nous avons noté également le nombre de centimètres cubes d'eau de baryte employés et la quantité d'acide citrique correspondant à ce titrage acidimétrique, l'eau de baryte ayant été titrée par rapport à de l'acide sulfurique décínormal (litre de l'eau de baryte : 1 cc. = 0,015312 SO⁴H²)

Numéros des essais	Poids d'acide citrique cristallisé employé	Nombre de cc. d'eau de baryte	Poids d'acide citrique correspondant au titrage acidimétrique.		Poids du citrate de baryum	Baryum en sulfate de Ba dans le citrate	Poids d'acide citrique d'après le dosage du baryum	
1	0,210	9 cc. 5	0,2078	98,95 %	0,4095	0,3495	0,210	100 %
2	0 210	9 cc. 55	0,2089	99,48 %	0,409	0,3485	0,2094	99,71 %
3	0,210	9 cc. 5	0,2078	98,95 %	0,411	0,3495	0,210	100 %
4	0,210	9 cc 5	0,2078	98,95 %	0,407	0,350	0,2103	100,14 %
5	0,164	7 cc. 45	0,1629	99,33 %	0,318	0,274	0,1646	100,36 %

Ces résultats montrent que le dosage acidimétrique peut être considéré comme satisfaisant. La pesée du citrate de baryte ne peut donner aucun renseignement exact, car le degré d'hydratation est un peu variable et ne semble pas correspondre à un nombre bien déterminé de molécules d'eau. Par contre, le dosage du baryum dans le précipité de citrate tribarytique donne des résultats presque théoriques.

Nous avons appliqué le même procédé au dosage de l'acide tartrique, en partant de quantités connues d'acide tartrique pur et sec. Ces essais étant un peu en dehors du sujet que nous nous sommes proposé d'étudier, nous ne ferons que noter rapidement quelques-uns des résultats obtenus :

	Poids d'acide tar- trique employé	Le titrage à l'eau de baryte correspond à	Poids du tartrate desséché à 120°	Poids du sulfate de baryte obtenu avec le tartrate	Poids d'acide citrique correspondant au dosage du baryum
1	0,300	0,3011	0,578	0,470	0,3025
2	0,150	0,1523	0,291	0,236	0,1519
3	0,300	0,3011	0,5815	0,469	0,3019

Comme on le voit, ces résultats sont un peu moins satisfaisants que pour l'acide citrique.

CHAPITRE VI

DOSAGE DE L'ACIDE CITRIQUE DANS LES CITRATES, PAR MISE EN LIBERTÉ AU MOYEN DE L'ACIDE SULFURIQUE, ÉPUISEMENT A L'ÉTHER ET PESÉE DU RÉSIDU ÉTHÉRÉ

On peut appliquer à ce dosage la méthode de précipitation à l'état de citrate de baryte. La plupart des acétates métalliques sont en effet solubles dans l'alcool à 70°-80°. La solution aqueuse de citrate est additionnée d'un léger excès d'acétate de baryte en solution concentrée. On ajoute ensuite une quantité suffisante d'alcool. Après une heure de contact, le précipité de citrate est recueilli, lavé, séché, et la baryte dosée dans le précipité, en opérant comme nous l'avons indiqué plus haut. Ce procédé de dosage nous a donné des résultats satisfaisants, et nous avons pu ainsi doser l'acide citrique dans les citrates de potasse, de soude, de chaux, de baryte et de cadmium.

La méthode suivante, que nous allons exposer, peut s'appliquer à tous les citrates métalliques. Elle a été indiquée autrefois pour le titrage du citrate de chaux par Scheibe et Soxhlet (1), mais elle n'a pas donné à ces auteurs des résultats parfaits. Nous avons apporté à leur mode opératoire quelques modifications, qui nous ont permis d'obtenir des résultats quasi théoriques.

Cette méthode est basée sur la mise en liberté de l'acide

(1) *Zeitsch. f. Analyt. Ch.*, p. 328, 1874.

citrique par l'acide sulfurique, et sur la solubilité de l'acide citrique dans l'éther.

On sait que l'acide citrique est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et un peu également dans l'éther. Nous avons établi cette dernière solubilité à la température de 15°.

4 gr. d'acide citrique cristallisé et finement pulvérisé ont été introduits dans un flacon avec environ 100 cc. d'éther exempt d'alcool et anhydre, et laissés en contact plusieurs jours à 15°, en agitant fréquemment. Au bout de ce temps, la solution a été filtrée ; 30 cc. du filtrat ont été évaporés à basse température, puis le résidu chauffé au bain-marie jusqu'à poids constant. Poids du résidu obtenu :

0 gr. 421 d'acide citrique anhydre, soit 0 gr. 460 d'acide cristallisé, ce qui représente une solubilité

de 1 gr. 533 pour 100 cc. d'éther,

soit 1 gr. pour 63 cc. 2 d'éther,

soit 2 gr. 129 pour 100 gr. d'éther.

L'acide citrique n'est donc pas très soluble dans l'éther, mais cette solubilité est suffisante, comme nous le verrons, pour l'entraîner assez rapidement.

L'acide sulfurique destiné à mettre l'acide citrique en liberté doit être employé en léger excès. Les auteurs cités précédemment employaient de l'acide sulfurique concentré. Il est très difficile, dans ces conditions, de ne pas avoir entraînement, par l'éther, de traces quelquefois très sensibles d'acide sulfurique. De nombreuses expériences nous ont montré que, si on emploie de l'éther pur, l'acide sulfurique n'est jamais entraîné lorsque, après réaction sur le citrate, celui qui reste en excès est dilué d'au moins 7 ou 8 fois son poids d'eau.

L'acide que nous avons employé dans les expériences qui vont suivre a été dilué de façon que 1 cc. renferme 0 gr. 20 d'acide sulfurique. Comme une partie de cet acide est absorbée

par le citrate, la dilution finale est suffisante, même si on met une dose triple de celle exactement nécessaire.

Scheibe et Soxhlet ont employé du gypse comme absorbant ; nous avons trouvé que la silice était aussi poreuse et plus facile à purifier. Nous avons indiqué plus haut la purification que nous lui avons fait subir.

Voici donc le procédé auquel nous nous sommes arrêté : le citrate, qu'on aura préalablement pulvérisé, ou bien dont la solution aqueuse aura été évaporée à siccité, est introduit dans une capsule et additionné d'acide sulfurique dilué (à 0 gr. 20 par centimètre cube) en quantité suffisante pour mettre l'acide citrique en liberté ; on ajoute suffisamment de silice pour former, après trituration, une pâte très fluide. L'acide est laissé ainsi en contact pendant 2 à 3 heures, durant lesquelles on triture de temps en temps. On incorpore alors à la masse suffisamment de silice pour la rendre presque sèche. La matière est introduite dans une douille en papier-filtre au fond de laquelle on a mis au préalable quelques grammes de silice sèche, afin d'arrêter l'eau qui pourrait être entraînée. La capsule et le pilon sont nettoyés avec un peu de silice qu'on joint à la précédente. La douille ainsi garnie est introduite dans un appareil de Soxhlet dont le fond a été muni d'un tampon de coton un peu serré.

On épuise alors par de l'éther pur, le ballon renfermant l'éther étant placé dans un bain-marie maintenu à une température de 50° à 55°. La durée de la lixiviation est nécessairement variable suivant la quantité d'acide citrique à doser. Il est indispensable de la continuer jusqu'à ce que le liquide éthéré d'épuisement ne donne plus de résidu acide par évaporation. Pour 0 gr. 200 à 0 gr. 300 d'acide citrique, l'extraction dure de 10 à 12 heures.

L'extraît éthéré ainsi obtenu peut être évaporé, puis chauffé au bain-marie jusqu'à poids constant. Mais il y a très souvent

ainsi une petite surcharge de poids due à une trace de matière grasse ou résineuse, provenant probablement du coton ou des bouchons de liège. Il est donc préférable de concentrer cet extrait éthéré jusqu'à 20 cc. environ ; on l'introduit dans une petite boule à décantation. On lave deux fois le ballon avec 5 cc. d'eau distillée qu'on introduit ensuite dans l'ampoule. On agite celle-ci, puis on sépare la partie aqueuse ; on lave de nouveau plusieurs fois le ballon avec 5 cc. d'eau qui servent à épuiser le liquide éthéré de l'ampoule. Quatre lavages suffisent en général pour épuiser complètement ce liquide éthéré, mais il vaut mieux contrôler que le liquide aqueux soutiré ne présente plus de réaction acide.

Les liqueurs aqueuses réunies sont chauffées doucement pour chasser l'éther, puis évaporées dans une capsule qu'on maintient au bain-marie jusqu'à poids constant.

Nous avons appliqué ce procédé au dosage de l'acide citrique dans un certain nombre de citrates métalliques. Les résultats obtenus ont été parfaits. Nous n'insisterons pas davantage ici sur ces essais, car nous aurons l'occasion d'y revenir dans le chapitre suivant de ce travail.

Ce dosage est applicable en présence des acétates et des carbonates, mais il est nécessaire de tenir compte de ces sels étrangers pour la proportion d'acide sulfurique à employer.

Quant à l'acide phosphorique, nous avons vu qu'il était partiellement entraîné par l'éther et détruisait en partie l'acide citrique dissous dans ce dernier. Il en est de même de l'acide azotique.

CHAPITRE VII

RECHERCHES SUR LA SÉPARATION QUANTITATIVE DE L'ACIDE CITRIQUE ET DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

Les citrates de chaux, de baryum, de fer et d'urane sont solubles dans l'eau. Les phosphates correspondants sont insolubles. Nous avons essayé de nous baser sur ces propriétés pour séparer quantitativement l'acide citrique de l'acide phosphorique, et nous allons résumer les différents essais auxquels ces recherches ont donné lieu.

a. — *Séparation à l'état de sels de chaux.*

Expérience 1. — 0 gr. 250 d'acide citrique cristallisé + 0 gr. 200 d'acide phosphorique dissous dans 150 cc. d'eau. Ajouté lait de chaux jusqu'à alcalinité franche au tournesol. Filtré après 12 heures de contact.

Recherche de l'acide phosphorique dans le liquide filtré : néant.

Expérience 2. — *Idem* expérience 1. — Le liquide, après 12 heures de contact, est complété à 200 cc., puis filtré. 160 cc. du liquide filtré (correspondant à 0 gr. 200 d'acide citrique cristallisé) ont été évaporés au bain-marie. L'acide citrique a été dosé dans le résidu obtenu. Pour cela, nous avons ajouté 3 cc. d'acide sulfurique dilué (soit 0 gr. 60 SO^4H^2) et laissé en contact pendant 2 heures en triturant de temps en temps ; nous avons ensuite additionné la masse de quantité suffisante de

silice pour obtenir une poudre sèche. Cette poudre a été épuisée à l'éther pendant 20 heures dans un soxhlet, l'extrait éthéré épuisé à l'eau, et celle-ci évaporée au bain-marie jusqu'à poids constant.

Résidu obtenu : 0 gr. 082 d'acide anhydre, soit en acide cristallisé et rapporté au volume total du liquide 0 gr. 112 au lieu de 0 gr. 250.

Expérience 3. — *Idem* expérience 2, mais en portant le liquide à l'ébullition après avoir ajouté le lait de chaux, et en filtrant après refroidissement complet.

Le dosage de l'acide citrique, effectué de la même façon que dans l'essai précédent, a donné 0 gr. 1039 d'acide cristallisé au lieu de 0 gr. 250.

Expérience 4. — *Idem* expérience 1, mais en filtrant après 1/4 d'heure seulement de contact.

Recherche de l'acide phosphorique dans le liquide filtré : néant.

Expérience 5. — *Idem* expérience 1, mais en filtrant après 1/4 d'heure de contact et dosant l'acide citrique dans le liquide filtré. Nous avons obtenu 0 gr. 1055 d'acide à une molécule d'eau au lieu de 0 gr. 250.

La solubilité du citrate de chaux à froid est très notable ; même à chaud, cette solubilité est encore suffisante. En effet, si on ajoute à 0 gr. 250 d'acide citrique cristallisé un léger excès d'eau de chaux, qu'on complète à 200 cc. avec de l'eau distillée, comme dans les essais précédents, et qu'on porte à l'ébullition, on n'observe pas trace de précipité.

On pourrait supposer que, dans les dosages d'acide citrique opérés dans ces expériences, la quantité d'acide sulfurique est insuffisante. Un dosage de chaux fait dans une portion du liquide filtré nous a montré que 0 gr. 45 au maximum d'acide sulfurique était suffisant. En en mettant 0 gr. 60, il n'y a donc rien à craindre à ce sujet. D'ailleurs, dans l'un des essais, nous

avons retiré la poudre de la cartouche du soxhlet après épuisement. Cette poudre, après dessiccation à l'air, a été additionnée de 1 cc. d'acide sulfurique dilué et épuisée à nouveau. L'éther n'a pas entraîné trace d'acide citrique.

D'autre part, la chaux que nous avons employée à la préparation du lait de chaux était aussi pure que possible ; néanmoins il est difficile d'avoir de la chaux totalement exempte de carbonate, et on peut objecter que la présence de ce carbonate de chaux peut insolubiliser et retenir, avec le phosphate de chaux précipité, une partie du citrate de chaux formé. C'est pourquoi nous avons recommencé quelques expériences en employant de l'eau de chaux saturée et filtrée, donc absolument privée de carbonate.

Expérience 6. — 0 gr. 250 d'acide citrique cristallisé + 0 gr. 200 PO^4H^3 dissous dans quelques centimètres cubes d'eau. Ajouté quantité suffisante d'eau de chaux pour compléter à 300 cc. La réaction du liquide était nettement alcaline au tournesol. Filtré après $1/4$ d'heure de contact.

Dosage de l'acide citrique dans le liquide filtré, par déplacement par l'acide sulfurique et épuisement à l'éther : 0 gr. 1194 en acide cristallisé au lieu de 0 gr. 250.

Expérience 7. — *Idem* expérience précédente, mais en laissant 12 heures en contact avant de filtrer ; trouvé 0 gr. 1183 d'acide citrique cristallisé au lieu de 0 gr. 250.

Expérience 8. — Comme contrôle, 0 gr. 210 d'acide citrique cristallisé ont été neutralisés par de l'eau de chaux jusqu'à réaction alcaline. Le liquide obtenu a été évaporé à siccité au bain-marie, le résidu additionné de 3 cc. d'acide sulfurique dilué (0 gr. 60 SO^4H^2), etc , comme nous avons indiqué précédemment pour le dosage par épuisement éthéré.

Résidu obtenu : 0 gr. 192 d'acide citrique anhydre, soit 0 gr. 210 d'acide cristallisé.

Le dosage de l'acide citrique dans la solution calcique ne peut donc pas être suspecté d'erreur.

Il est donc certain que le précipité de phosphate de chaux retient une partie du citrate de chaux, et cela, qu'on opère avec du lait de chaux ou de l'eau de chaux, à chaud ou à froid, et qu'on laisse en contact pendant $1/4$ d'heure ou pendant 12 heures

Les différents essais effectués plus haut nous donnant des résultats assez rapprochés, nous nous sommes demandé si nous n'avions pas affaire à une véritable combinaison, à un citrophosphate de formule définie. Il était difficile, pour établir sa composition exacte, de l'isoler. Le seul lavage à l'eau aurait pu le dissocier partiellement. Nous avons préféré obtenir cette composition en opérant indirectement, et de la façon suivante :

Des poids connus d'acide citrique et phosphorique ont été neutralisés par un excès d'eau de chaux pure, en notant le volume employé, puis le liquide a été complété à un volume connu et filtré après $1/4$ d'heure de contact. Sur une partie du liquide filtré nous avons dosé la chaux. Sur une seconde portion nous avons fait un dosage d'acide citrique. D'autre part, un dosage de chaux opéré sur l'eau de chaux employée nous a donné le poids de calcium total introduit au début. Par différence, nous avons donc pu calculer la chaux retenue sur le filtre, ainsi que l'acide citrique. Quant à l'acide phosphorique, il a été complètement insolubilisé.

Expérience 9. — 0 gr. 500 d'acide citrique cristallisé + 0 gr. 400 PO^4H^3 dissous dans quelques centimètres cubes d'eau distillée. Ajouté 450 cc. eau de chaux pure et filtrée ; complété à 500 cc. et filtré après $1/4$ d'heure (le liquide filtré était alcalin).

Dosage de la chaux dans 100 cc. de l'eau de chaux employée, en sulfate de chaux : 0 gr. 326.

Dosage de la chaux dans 100 cc. du liquide filtré,
en sulfate de chaux : 0 gr. 072.

Dosage de l'acide citrique dans 200 cc. du liquide filtré,
résidu d'acide anhydre : 0 gr. 093.

— Recherche de l'acide phosphorique dans le liquide filtré :
néant.

De ces dosages on déduit :

Calcium introduit dans les 450 cc. eau de	en SO^4Ca :	1 gr. 467.
chaux employée.	en Ca :	0 gr. 4314.
Calcium retrouvé dans le liquide filtré,	en SO^4Ca :	0 gr. 360.
en rapportant aux 500 cc.	en Ca :	0 gr. 1058.
Calcium resté insolubilisé sur le filtre par		
différence.	en Ca :	0 gr. 3256.
Acide citrique resté en dissolution dans	anhydre :	0 gr. 2325.
le liquide filtré, rapporté à 500 cc. . .	hydraté :	0 gr. 2543.

Il y a donc de retenu à l'état insoluble, sur le filtre :

acide cit. : 0 gr. 500 — 0 gr. 2543 = 0 gr. 2457 acide cit. crist.

Chaux : en calcium = 0 gr. 3256

Acide phosphorique en PO^4H^3 = 0 gr. 400

0 gr. 9713

ce qui donne comme composition centésimale :

Acide citrique — 25, 30

Calcium — 33, 52

Acide phosphorique — 41, 18

Les 0 gr. 400 d'acide phosphorique demandent 0 gr. 245 de calcium pour être transformés en phosphate tricalcique. 0 gr. 2457 d'acide citrique ont besoin de 0 gr. 0702 de calcium pour donner du citrate neutre de chaux.

0 gr. 245 + 0 gr. 0702 = 0 gr. 3152 de calcium, chiffre voisin de celui de 0 gr. 3256 donné, par dosage indirect, pour le calcium réellement retenu sur le filtre.

On peut donc admettre que l'acide phosphorique et l'acide citrique insolubilisés sont à l'état de phosphate et citrate neutres.

Nous avons alors refait un essai semblable, mais en changeant les proportions relatives des deux acides.

Expérience 10. — 0 gr. 500 d'acide citrique cristallisé + 0 gr. 200 PO^4H^3 dissous dans quelques centimètres cubes d'eau. Ajouté 350 cc. d'eau de chaux filtrée ; complété à 500 cc., agité et filtré après 1/4 d'heure de contact.

Dosage de la chaux dans 100 cc. de l'eau de chaux employée,
en sulfate de chaux : 0 gr. 308

Dosage de la chaux dans 100 cc. du liquide filtré,
en sulfate de chaux : 0 gr. 095.

Dosage de l'acide citrique dans 200 cc. du liquide filtré,
résidu anhydre = 0 gr. 127

Recherche de l'acide phosphorique dans le liquide filtré :
néant.

Par suite :

Calcium introduit dans les 350 cc. eau de chaux employée.	en SO^4Ca : 1 gr. 078. en Ca : 0 gr. 317.
Calcium retrouvé dans les 500 cc. de liquide filtré.	en SO^4Ca : 0 gr. 475. en Ca : 0 gr. 1487.
Calcium resté insoluble sur le filtre, par différence.	en SO^4Ca : 0 gr. 603. en Ca : 0 gr. 1683.
Acide citrique resté en solution dans les 500 cc. de liquide filtré.	anhydre : 0 gr. 3175. cristallisé : 0 gr. 3472.

La partie insoluble comprend donc :

Acide citrique : 0,500 — 0,3472 =	0,1528		soit : 29 gr. 32.
Calcium.	0,1683		
Acide phosphorique.	0,200		
	0,5211		100 gr. 00.

Calcium nécessaire à 0 gr. 200 PO^4H^3 pour donner du phosphate tricalcique : 0 gr. 1224.

Calcium nécessaire à 0 gr. 4528 d'acide citrique pour le transformer en citrate neutre : 0 gr. 0436.

0 gr. 1224 + 0 gr. 0436 = 0 gr. 1660. trouvé : 0 gr. 1683.

Comme dans l'essai qui précède, on voit que l'acide phosphorique et l'acide citrique sont retenus à l'état de phosphate et citrate neutres de chaux.

Les expériences 9 et 10 nous montrent nettement que le citrate calcique est retenu par le phosphate de chaux, mais que le produit insoluble formé n'est pas constant comme composition. La quantité d'acide citrique retenu est à peu près la même lorsqu'on emploie des poids déterminés des deux acides (expériences 2, 3, 5, 6 et 7), mais elle varie beaucoup suivant la proportion relative d'acide phosphorique en présence.

Lorsqu'on entraîne par l'éther l'acide citrique contenu dans le lait, nous avons vu qu'on entraîne en même temps une petite quantité d'acide phosphorique ; quelques dosages, dans un lait de composition moyenne, nous ont montré qu'il passait environ 0 gr. 025 à 0 gr. 050 d'acide phosphorique trihydraté pour l'extrait de 100 cc. de lait. Cette dose d'acide phosphorique est-elle suffisante pour retenir une quantité notable d'acide citrique ?

C'est dans le but de répondre à cette question que nous avons fait l'essai suivant :

Expérience 11. — 0 gr. 500 d'acide citrique cristallisé + 0 gr. 050 PO^4H^3 . Ajouté un excès d'eau de chaux (220 cc.) et complété à 300 cc. ; agité et filtré après $\frac{1}{4}$ d'heure de contact.

Recherche de l'acide phosphorique dans le liquide filtré : néant.

Dosage de l'acide citrique sur 150 cc. de liquide filtré ; résidu anhydre obtenu : 0 gr. 200, soit 0 gr. 437 d'acide à une molécule d'eau au lieu 0 gr. 500.

Les 25 mmgr. d'acide phosphorique ont donc suffi à retenir 0 gr. 063 d'acide citrique.

Expérience 12. — 0 gr. 030 d'acide citrique cristallisé + 0 gr. 400 PO^4H^3 . Ajouté un excès d'eau de chaux (350 cc.); complété à 500 cc. avec de l'eau distillée; agité, filtré après 1/4 d'heure.

Recherche de l'acide phosphorique dans le liquide filtré : néant.

Dosage de l'acide citrique sur 400 cc. du liquide filtré; résidu anhydre : 0 gr. 005 soit 0 gr. 0068 d'acide cristallisé pour 500 cc. Acide retenu : 0 gr. 030 — 0 gr. 0068 — 0 gr. 0432.

Nous avons fait ce dernier essai afin de nous rendre compte si, dans une recherche qualitative d'acide citrique en présence d'un grand excès d'acide phosphorique, ce dernier pouvait être éliminé à l'état de phosphate de chaux sans entraîner tout l'acide citrique. Nous voyons que, en réalité, tout l'acide citrique n'est pas retenu, mais il n'en passe que des traces.

b. — Séparation à l'état de sel de baryum.

Expérience 1. — 0 gr. 250 d'acide citrique cristallisé + 0 gr. 250 PO^4H^3 dissous dans 150 cc. d'eau environ. Ajouté q. s. d'eau de baryte pour obtenir une réaction nettement alcaline au tournesol; agité, 1/4 d'heure de contact, puis filtré.

Recherche de P^2O^5 dans le liquide filtré : néant.

Expérience 2. — 0 gr. 250 d'acide citrique cristallisé + 0,200 PO^4H^3 + 150 cc. eau. Ajouté eau de baryte en léger excès, complété à 300 cc. et agité. Filtré après 1/4 d'heure de contact, 250 cc. de liquide filtré ont été évaporés au bain-marie, le résidu additionné de 2 cc. 5 d'acide sulfurique dilué (0 gr. 50 SO^4H^2); après 2 heures de contact, ajouté q. s. de silice pour dessécher. La masse a été ensuite épuisée à l'éther pendant 20 heures et le dosage continué comme nous l'avons indiqué plus haut.

Résidu anhydre obtenu : 0 gr. 045, soit, pour les 300 cc., 0 gr. 0588 d'acide citrique cristallisé au lieu de 0 gr. 250.

Nous avons vu plus haut, à propos du dosage de l'acide citrique à l'état de citrate de baryte, que la solubilité du citrate de baryte est de 3,6 pour 1.000 environ. Il faut donc 130 cc. d'eau pour dissoudre le citrate de baryte formé par 0 gr. 250 d'acide citrique. Comme on complète à 300 cc., le volume est largement suffisant.

Le phosphate de baryte retient donc encore plus de citrate que le phosphate de calcium.

Comme contrôle du dosage d'acide citrique :

Expérience 3. — 0 gr. 250 d'acide citrique ont été dissous dans 150 cc. d'eau et additionnés d'eau de baryte jusqu'à réaction franchement alcaline. Le liquide a été évaporé au bain-marie. Ajouté au résidu obtenu 2 cc. 5 d'acide sulfurique dilué. 2 heures de contact, et épuisement à l'éther comme plus haut.

Résidu anhydre obtenu : 0 gr. 2285, soit en acide à une molécule d'eau, 0 gr. 2499.

c. — Séparation par les sels de fer.

1° — Par le sulfate ferreux.

On sait que, lorsqu'on verse goutte à goutte une solution de phosphate de soude dans un excès de sulfate ferreux, il se forme un précipité blanc volumineux, prenant peu à peu un aspect gélatineux, et constitué par du phosphate ferreux de formule $(\text{PO}_4)_2\text{Fe}^3$. Ce phosphate, recueilli sur un filtre et lavé, s'oxyde assez rapidement au contact de l'air en se colorant en bleu.

Le phosphate ferreux est insoluble dans l'eau pure, soluble un peu dans l'eau chargée de gaz carbonique et dans l'eau acétique.

0 gr. 200 d'acide phosphorique dissous dans 100 cc. d'eau ont été neutralisés en présence de phtaléine par une solution aqueuse de soude pure et non carbonatée, afin d'obtenir du phosphate acide de soude. Cette solution a été versée dans un ballon renfermant 1 gr. 20 de sulfate ferreux pur dissous dans 100 cc. d'eau. Après $\frac{1}{4}$ d'heure environ de contact, le mélange a été divisé en deux parties.

La première a été filtrée. Recherche de l'acide phosphorique dans le liquide filtré : présence.

La seconde partie a été portée à l'ébullition, puis filtrée. Recherche de PO^4H^3 dans le liquide filtré : présence.

Il en est de même en opérant en présence d'un fort excès de sulfate ferreux.

2° — Par le sulfate ferrique.

0 gr. 200 d'acide phosphorique neutralisés par la soude à la phtaléine et dissous dans 100 cc. d'eau sont versés dans 100 cc. d'eau contenant 2 gr. de sulfate ferrique en solution. Le précipité formé tout d'abord s'est redissous. En portant à l'ébullition, nous avons obtenu un volumineux précipité. Recherche de l'acide phosphorique dans le liquide filtré : présence.

Maintenu à l'ébullition, ce liquide a reprécipité de nouveau, mais le liquide filtré renfermait encore de l'acide phosphorique. D'ailleurs ces liquides sont fortement acides et se prêteraient peu à un dosage d'acide citrique.

3° — Par l'acétate ferrique.

Voici le résumé de nos essais à ce sujet :

Si on additionne un mélange de citrate de soude et de phosphate de soude, en solution assez concentrée, d'acétate ferrique, on n'observe pas de précipité, même à chaud et même lorsque l'acétate ferrique est en excès.

Si, au contraire, on opère en liqueur étendue, ou si on dilue la solution précédente, on obtient à froid déjà un volumineux précipité qui augmente notablement quand on porte le

liquide à l'ébullition. Si la quantité d'acétate ferrique est suffisante, la liqueur, maintenue quelques minutes à l'ébullition et filtrée bouillante, donne un liquide absolument limpide et incolore. Ce liquide filtré ne contient plus trace de fer, d'acide phosphorique, ni d'acide citrique. Ce dernier a donc été entièrement retenu par le précipité, mélange de phosphate basique et d'acétate basique de fer.

d. — *Séparation à l'état de sels d'urane.*

On sait que lorsqu'on ajoute de l'acide phosphorique ou du phosphate de soude à l'acétate uranique, on obtient le phosphate diuranique avec 4 molécules d'eau, à froid : $\text{PO}_4(\text{UO})_2\text{H} + 4 \text{H}_2\text{O}$; à 100° , il devient $2 \text{PO}_4(\text{UO})_2\text{H} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Ce phosphate est insoluble dans l'eau. Le citrate d'urane formé dans les mêmes conditions est très soluble.

Le phosphate d'urane précipité à froid n'est pas absolument insoluble en présence d'acide citrique, comme nous allons le voir. Après ébullition, il devient complètement insoluble.

La solution d'acétate d'urane que nous avons employée était au 20° environ. — 0 gr. 300 d'acide phosphorique trihydraté dissous dans 100 cc. d'eau ont été portés à l'ébullition et la solution d'acétate d'urane versée peu à peu, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide donne, avec une goutte de ferrocyanure de potassium, la teinte kermès du ferrocyanure d'urane. Il a fallu environ 25 cc. de solution d'urane.

Expérience 1. — 0 gr. 200 PO_4H_3 neutralisés par la soude à la phthaléine + 20 cc. de solution d'acétate d'urane au 20° . Le volume total est amené à 200 cc. environ. Après $1/4$ d'heure de contact, le liquide est filtré. Recherche de l'acide phosphorique dans le liquide filtré : néant.

Expérience 2. — 0 gr. 200 PO_4H_3 + 0 gr. 200 acide citrique dissous dans 150 cc. d'eau ; neutralisé à la soude et additionné

de 40 cc de solution d'acétate d'urane au 20°. Après un quart d'heure de contact, le liquide est divisé en deux moitiés.

La première est filtrée. Recherche de l'acide phosphorique dans le liquide filtré : traces. Recherche de l'acide citrique : présence.

La deuxième partie est portée pendant quelques minutes à l'ébullition et filtrée après refroidissement. Recherche de l'acide phosphorique dans le liquide filtré : néant. Recherche de l'acide citrique : présence.

Expérience 3. — 0 gr. 300 PO^4H^3 + 0 gr. 300 acide citrique cristallisé dans 200 cc. d'eau environ sont neutralisés par la soude en présence de phthaléine. Ajouté 50 cc. de solution d'acétate d'urane au 20° et porté à l'ébullition pendant quelques minutes. Laisse refroidir, complété à 300 cc. et filtré. Dosage de l'acide citrique dans 200 cc. du liquide filtré ; poids du résidu anhydre : 0 gr. 151, soit, en acide cristallisé et pour les 300 cc. : 0 gr. 247 au lieu de 0 gr. 300.

Expérience 4. — Comme contrôle, 0 gr. 250 d'acide citrique cristallisé dissous dans 200 cc. eau, neutralisés par la soude et additionnés de 25 cc. de solution d'acétate d'urane au 20° ont été évaporés au bain-marie.

Dosage de l'acide citrique dans le résidu, en employant 4 cc. d'acide sulfurique dilué (0 gr. 80 SO^4H^2) comme dans l'expérience 3.

Résidu anhydre obtenu : 0 gr. 228, soit 0 gr. 2494 d'acide cristallisé.

Comme pour la baryte et la chaux, il y a donc retenue partielle de l'acide citrique par l'acide phosphorique.

On ne peut songer à séparer l'acide citrique de l'acide phosphorique à l'état de sels de plomb, car le citrate de plomb est presque aussi insoluble que le phosphate ; ni à l'état de sels

de cadmium, car le citrate est bien un peu soluble dans l'eau, mais le phosphate n'est pas complètement insoluble, surtout en présence d'acide citrique.

Le phosphate d'argent est insoluble dans l'eau, mais le citrate est presque insoluble ou tout au moins insuffisamment soluble. Ce citrate d'argent est soluble dans l'ammoniaque ; le phosphate d'argent se combine également à l'ammoniaque pour donner un phosphate double soluble.

En résumé, d'après les expériences précédentes, il nous semble donc impossible de séparer directement et quantitativement l'acide citrique de l'acide phosphorique.

CHAPITRE VIII

DOSAGE DE L'ACIDE CITRIQUE EN PRÉSENCE D'ACIDE PHOSPHORIQUE

Ne pouvant séparer directement et quantitativement l'acide citrique de l'acide phosphorique, nous allons chercher à les doser indirectement.

Nous avons vu précédemment (chapitre V) que lorsqu'on neutralise exactement une solution d'acide citrique par l'eau de baryte, il se forme un citrate tribarytique de formule théorique et dont il est facile de déterminer le poids en le précipitant au moyen de l'alcool et dosant le baryum dans le précipité obtenu.

Que fait l'acide phosphorique dans les mêmes conditions ? C'est ce que les expériences suivantes vont nous montrer. Dans chacune de celles-ci nous avons neutralisé, en présence de phtaléine, 40 cc. d'une solution d'acide phosphorique renfermant 0 gr. 4655 d'acide trihydraté, à l'aide d'eau de baryte titrant 0 gr. 01484 de SO^4H^2 par centimètre cube.

	Nombre de cc. d'eau de Ba employés
1) Opéré à froid, en versant rapidement l'eau de Ba.	12 cc. 05
2) » à froid, en versant moins vite »	11 cc. 8
3) » à froid, en versant lentement »	11 cc. 3
4) » à froid, en versant très lentement »	11 cc. 1

Ce dernier dosage correspond à 0 gr. 4468 d'acide trihy-

draté, c'est-à-dire à peu près au titre de la solution d'acide employée, en calculant sur la saturation de 2 acidités sur 3.

5) Opéré à chaud, lentement.	11 cc. 25
6) » à chaud, très lentement.	11 cc. 15

Le virage à la phtaléine est beaucoup plus net en opérant très lentement qu'en allant vite, et cela aussi bien à chaud qu'à froid.

D'après ces expériences on voit que, en liqueur concentrée, et en présence de phtaléine, l'eau de baryte ne donne pas exactement les deux acidités phosphoriques, sauf si on verse très lentement la baryte dans l'acide.

En liqueur étendue, les dosages sont plus exacts ; mais en présence de l'acide citrique, nous serions obligé d'opérer en liqueur concentrée, sans quoi la précipitation du citrate de baryum nécessiterait un volume d'alcool considérable.

Les phosphates de baryte obtenus dans les essais précédents ont été précipités par l'alcool, recueillis, lavés à l'alcool ; puis le dosage du baryum a été effectué, à l'état de sulfate de baryte, dans ces précipités redissous dans l'acide chlorhydrique dilué. Les poids obtenus ont été encore plus irréguliers que les dosages acidimétriques ne le faisaient prévoir. Le dosage 4 lui-même nous a donné un chiffre de sulfate de baryte, 0,404, bien supérieur à celui 0,392 correspondant aux 0,1635 de PO^4H^3 . Vu ces résultats, nous avons jugé inutile de poursuivre nos essais plus avant dans cette voie.

Les dosages acidimétriques de l'acide phosphorique par la soude en présence de phtaléine offrent une plus grande précision, mais ils nécessitent une certaine habitude, le virage de la phtaléine ne se faisant que progressivement. Le début du virage est un peu douteux ; on doit aller jusqu'au rouge franc. En opérant sur des liqueurs titrées d'acide phosphorique pur, et en s'habituant à bien saisir le moment où on doit

prendre le virage, on arrive à avoir des dosages suffisamment approchés, ainsi que le montrent les chiffres qui suivent, obtenus en opérant sur une dilution au quart de la solution phosphorique précédemment employée.

	Nombre de cc. de soude décime employés
10 cc. solution acide phosphorique (solution p). .	8 cc. 55
10 cc. solution p.	8 cc. 5
5 cc. solution p.	4 cc. 25
20 cc. solution p.	17 cc.

1 cc. de soude N/10^e correspond à 0,0049 PO⁴H³. En prenant 8 cc. 5 comme moyenne, pour 10 cc. de solution phosphorique, on obtient 0,04165 PO⁴H³ pour ces 10 cc. au lieu de 0,04139.

Dans les mêmes conditions, les dosages acidimétriques des solutions d'acide citrique donnent des résultats presque théoriques :

	Nombre de cc. de soude N/10 ^e
10 cc. solution acide citrique à 1 pour 200 (solution c). .	7 cc. 15
20 cc. solution c.	14 cc. 3
20 cc. solution c.	14 cc. 3

soit 100,4 pour 100 d'acide citrique pur.

Le mélange des deux acides donne également d'assez bons résultats :

	Nombre de cc. de soude N/10 ^e employés	Nombre de cc. de soude pris par l'acide phospho- rique	Nombre de cc. de soude que devrait prendre l'acide phospho- rique
20 cc. solution c + 10 cc. solution p.	22 cc. 75	8 cc. 45	8 cc. 5
20 cc. solution c + 5 cc. solution p.	18 cc. 55	4 cc. 25	4 cc. 25
20 cc. solution c + 2 cc. solution p.	16 cc. 0	1 cc. 7	1 cc. 7
20 cc. solution c + 1 cc. solution p.	15 cc. 15	0 cc. 85	0 cc. 85

Nous serons obligé de nous contenter de l'exactitude, d'ailleurs très suffisante, de ces dosages acidimétriques pour obtenir l'acidité totale du mélange d'acide citrique et d'acide phosphorique. Quant à ce dernier, il sera facile de le doser dans la solution neutralisée par la soude, soit par évaporation, calcination et titrage volumétrique dans le résidu par l'urane, soit par précipitation directe dans la liqueur à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. En retranchant du nombre de centimètres cubes de soude $N/10^e$ donné par l'acidité totale, le nombre de centimètres cubes de soude correspondant à l'acide phosphorique ainsi dosé, on obtiendra l'acidité due à l'acide citrique et, par suite, le poids de ce dernier.

La calcination du mélange des deux acides après neutralisation nécessite absolument l'emploi d'une capsule de platine. Si on opère dans une capsule en porcelaine, celle-ci est fortement attaquée ; une partie de l'acide phosphorique se fixe sur la capsule et le dosage final des phosphates est complètement erroné.

Afin de donner une idée des pertes subies dans les dosages ainsi effectués, nous relatons ci-dessous quelques-unes de nos expériences faites à ce sujet. La solution de phosphate de soude employée était à 2 pour 100 (solution *a*).

1. — Le dosage direct à l'urane : 15 cc. de solution *a* + 35 cc. d'eau + 5 cc. de solution acétique d'acétate de soude, nous a donné 0 gr. 2997 de phosphate de soude pour les 15 cc. de solution, soit 1,998 pour 100.

2. — 15 cc. de solution *a* + 0 gr. 20 d'acide citrique ; neutralisé à la soude en présence de phtaléine ; évaporé au bain-marie ; calciné dans une capsule en porcelaine de Saxe jusqu'à cendres blanches ; cendres reprises par 50 cc. d'eau + quelques gouttes d'acide azotique ; évaporé de nouveau au bain-marie pour chasser l'excès d' AzO^3H . Résidu + 50 cc. d'eau + 5 cc. de solution d'acétate de soude acétique. Le titrage à l'urane

donne 0 gr. 271 de phosphate de soude pour les 15 cc. au lieu de 0 gr. 300.

3. — 15 cc. de solution *a* + 0 gr. 20 d'acide citrique + 5 cc. de lessive de soude au 5^e, c'est-à-dire avec un excès notable de soude; évaporé au bain-marie; calciné, etc., comme plus haut. Le titrage à l'urane donne 0 gr. 199 seulement de phosphate de soude au lieu de 0 gr. 300.

4. — 15 cc. de solution *a* + 0 gr. 20 d'acide citrique; neutralisé à la soude en présence de phtaléine et évaporé dans une capsule de platine; calciné jusqu'à cendres blanches, repris par l'acide azotique dilué, etc., comme précédemment. Le dosage volumétrique à l'urane nous a donné 0 gr. 301 de phosphate de soude.

5. — 15 cc. de solution *a* + 0 gr. 20 d'acide citrique + léger excès d'ammoniaque + 70 cc. d'eau + 5 cc. de liqueur magnésienne (sulfate de magnésium 1 p., chlorhydrate d'ammoniaque 1 p., eau 8 p., ammoniaque, 4 p.). Agité, puis, après 1/4 d'heure, ajouté 30 cc. d'ammoniaque, 12 heures de repos. Le précipité, recueilli sur un filtre, lavé à l'eau ammoniacale à 1 pour 3 et calciné, donne 0 gr. 092 de pyrophosphate. — Employé en tout 250 cc. d'eau de précipitation et de lavage, ce qui fait une correction de solubilité de 0 gr. 001 en pyrophosphate. Les 0 gr. 093 de pyrophosphate correspondent à 0 gr. 05948 d'anhydride phosphorique, soit 0 gr. 2999 de phosphate de soude, toujours pour les 15 cc. de solution *a*.

Le dosage par calcination donne donc de bons résultats si on a soin de calciner dans une capsule de platine. Mais cette calcination est toujours très longue et, de plus, très funeste à la capsule qui, pour chaque dosage, perd plusieurs milligrammes de son poids.

La précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, quoique plus longue et plus délicate, nous semble donc préférable, surtout lorsqu'on opère sur de très petites quan-

tités d'acide phosphorique. Mais il ne faut pas oublier de faire la correction de solubilité. Le phosphate ammoniaco-magnésien, en effet, n'est pas absolument insoluble dans l'eau ammoniacale. D'après Frésenius (1), un litre du mélange de 1 p. d'ammoniaque pour 3 p. d'eau en dissout une quantité correspondant à 0 gr. 004 de pyrophosphate.

(1) *Traité d'Analyse chimique quantitative*, § 74, p. 131.

CHAPITRE IX

DOSAGE DE L'ACIDE CITRIQUE EN PRÉSENCE D'ACIDE PHOSPHORIQUE ET D'ACIDE ACÉTIQUE.

Nous avons songé tout d'abord à chasser l'acide acétique de la solution renfermant les trois acides en exposant cette solution dans le vide en présence de chaux éteinte. Pour cela le liquide, contenu dans un large cristallisoir, était placé sur l'un des plateaux d'une étagère de cloche à vide. Sur les deux plateaux immédiatement voisins, au-dessus et au-dessous, se trouvaient deux autres cristallisoirs remplis de chaux éteinte.

Nous avons fait ainsi deux essais, avec des solutions d'acide acétique pur, en maintenant le vide pendant 48 heures. L'acidité a été dosée avant et après.

	Acidité primitive en cc. de soude décime	Acidité restant après 48 heures, en soude décime	Différence entre les deux dosages.
1)	6 cc. 85	4 cc. 8	2 cc. 05
2)	8 cc. 45	5 cc. 6	2 cc. 85

On voit que les solutions, après 48 heures, renferment encore environ les 2/3 de l'acide acétique mis en expérience. Le départ complet est très long.

Nous avons trouvé qu'il était préférable de séparer l'acide acétique en l'entraînant par un courant de vapeur d'eau.

L'appareil qui nous a servi est celui qu'on emploie souvent pour le dosage de l'acidité volatile dans les vins, cidres, etc. Il se compose d'un ballon A d'un litre environ, renfermant

de l'eau distillée et destiné à produire la vapeur d'eau. Ce ballon porte un tube de sûreté plongeant jusqu'au fond de l'eau et un tube coudé par où sort la vapeur. Celle-ci se rend dans un second ballon B, contenant le liquide acide, et fermé à l'aide d'un bouchon traversé par deux tubes coudés. L'un d'eux, celui par où arrive la vapeur, plonge dans le liquide. Le second débouche seulement dans le col du ballon et se rend à un réfrigérant dans lequel la vapeur d'eau se condense avec les acides volatils entraînés.

L'eau du ballon A est maintenue à une ébullition modérée, de façon que le liquide distillé tombe goutte à goutte du réfrigérant. Cette ébullition est régularisée à l'aide de petits fragments de charbon de cornue ou de pierre ponce lavés. On règle le feu sous le ballon B, de façon que le volume du liquide ne varie pas sensiblement.

L'opération est continuée tant que le liquide condensé présente une réaction acide. On dose alors, dans le liquide distillé, en présence de phtaléine, l'acidité due à l'acide acétique. On a dosé d'autre part l'acidité totale des trois acides. Par différence, on obtient l'acidité du mélange acide citrique et acide phosphorique, de sorte qu'on se trouve ramené au cas précédent.

Nous verrons, dans le chapitre suivant, que les dosages ainsi effectués sont suffisamment rigoureux.

CHAPITRE X

DOSAGE DE L'ACIDE CITRIQUE DANS UN MÉLANGE DE CITRATE ET DEPHOSPHATE AVEC ACIDE ACÉTIQUE LIBRE

Nous allons déduire presque entièrement ce dosage des données qui précèdent. Nous avons vu en effet dans le chapitre VI de cette III^e partie, que l'on peut doser l'acide citrique dans un citrate par épuisement à l'éther, après avoir mis l'acide citrique en liberté à l'aide d'un excès d'acide sulfurique. Les liqueurs éthérées évaporées au bain-marie donnent comme résidu l'acide citrique anhydre.

Mais si on opère en présence de phosphates, l'éther entraîne une certaine quantité d'acide phosphorique, mis en liberté, en même temps que l'acide citrique, par l'acide sulfurique en excès. Or nous avons vu également (III^e partie, chapitre IV) que cet acide phosphorique, maintenu à chaud pendant plusieurs heures au contact de l'acide citrique, provoque une altération partielle de ce dernier. Il devient donc nécessaire d'opérer l'épuisement à froid.

Nous avons fait alors l'essai suivant :

a. — 0 gr. 200 d'acide citrique cristallisé + 1 gr. de phosphate acide de soude pur sont dissous dans 50 cc. d'eau environ et neutralisés à la soude en présence de phtaléine. On évapore au bain-marie en ajoutant à la fin 3 gr. de silice. Le résidu refroidi est additionné de 3 cc. 5 d'acide sulfurique dilué au 5^e (soit 0 gr. 70 SO^4H^2) et 1 cc. d'eau, de façon à obtenir une

masse de consistance pâteuse ; deux heures de contact en triturant de temps en temps ; ajouté alors 3 gr. de silice, ce qui rend le produit pulvérulent. Le mélange a été introduit dans un petit tube analogue à la cloche à gaz de l'uréomètre de Regnard, et d'une capacité de 70 à 80 cc. Le fond de cette cloche avait été garni au préalable d'un assez fort tampon de coton bien tassé et ensuite de 1 gr. environ de silice sèche destinée à retenir l'eau que pourrait entraîner l'éther. Le produit, modérément tassé et recouvert d'un tampon de coton, a été épuisé à l'éther pur et anhydre. Pour que l'épuisement se conduise de lui-même, nous avons fixé le tube sur un support. Sur ce même support, un ballon, rempli d'éther et fermé à l'aide d'un bouchon traversé par un tube coupé en biseau à son extrémité, avait été placé, renversé, au-dessus de la cloche, de telle sorte que l'extrémité du tube en biseau vienne à 1 cm. environ au-dessus du produit à épuiser. De cette façon, à mesure que le niveau de l'éther venait à baisser dans le tube, il était remplacé par de l'éther venant du ballon. Afin d'employer le moins possible d'éther, la matière avait été tassée de manière que l'écoulement soit de une goutte toutes les 2 ou 3 secondes environ. L'éther, à la sortie du tube, était recueilli dans un ballon de un litre. Dans ces conditions, la quantité d'éther nécessaire à entraîner complètement l'acide citrique est de 500 à 600 cc. et la durée de cet épuisement est de 20 à 30 heures.

Dans l'expérience en question, nous avons recueilli un litre d'éther. Pour retirer l'acide citrique de ce dernier, on ne pouvait épuiser la solution éthérée par l'eau, car cet épuisement aurait nécessité un volume d'eau trop considérable. D'autre part, nous ne pouvions évaporer l'éther à chaud sans risquer d'altérer l'acide citrique. Nous avons songé alors à le distiller dans le vide à 20° environ ; mais, à moins d'opérer dans de grands appareils, et avec une aspiration plus puissante que

celle produite par une trompe à eau ordinaire, il faudrait plusieurs heures pour arriver à distiller un litre d'éther à cette température.

Il nous a semblé plus pratique de chauffer l'éther dans une grande capsule en porcelaine (d'une capacité de 3 litres environ) contenant 15 à 20 cc. d'eau distillée, placée dans un bain d'eau chaude (60° à 70°), en activant l'évaporation à l'aide d'un ventilateur électrique assez puissant. Si on a soin d'agiter continuellement la capsule pour renouveler la surface d'évaporation, il suffit de 7 à 8 minutes pour évaporer un litre d'éther. Le refroidissement, produit par l'évaporation rapide due à la ventilation, est tel que la température de l'éther ne dépasse guère 20°. Vu le peu de durée de l'opération, il n'y a donc pas à craindre d'altération sensible de l'acide citrique.

Le résidu acide obtenu a été versé sur un petit filtre mouillé en recueillant le filtrat dans un ballon jaugé de 100 cc; puis la capsule et le filtre ont été lavés à l'eau distillée, le filtrat complété à 100 cc. et agité.

L'examen de ce liquide nous a permis d'y constater la présence d'une assez forte quantité d'acide phosphorique et d'un peu d'acide sulfurique :

Acidité totale sur 25 cc. en présence de phtaléine = 19 cc. 5 de soude décime, soit 78 cc. pour les 100 cc.

Dosage de l'acide phosphorique sur 45 cc. du liquide, par précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Poids du pyrophosphate de magnésie avec correction de solubilité: 0 gr. 116 = 0 gr. 07419 de P_2O_5 , soit 0,1648 pour 100 cc., ce qui correspond à 46 cc. 42 de soude décinormale.

Le dosage de l'acide sulfurique sur 45 cc. du liquide a donné 0 gr. 018 de sulfate de baryte = 0 gr. 00757 SO_4H_2 pour les 45 cc., soit 0,01682 pour 100 cc., soit 3 cc. 43 soude N/10^e 78 cc. — (46,42 + 3,43) = 28 cc. 15, ce qui correspond à 0 gr. 19705 d'acide citrique cristallisé, au lieu de 0 gr. 200.

Dans un épuisement semblable, mais fait à chaud dans un soxhlet, où la quantité d'éther employé est limitée (100 cc. environ), il n'est pas passé trace d'acide sulfurique, et la quantité d'acide phosphorique entraîné était beaucoup moindre. D'où cette différence peut-elle provenir ?

En réalité, dans ces épuisements à l'éther, ce n'est pas une simple dissolution des différents acides qui s'opère, car ces acides ne sont pas anhydres, mais en solution aqueuse.

Supposons qu'on agite cette solution aqueuse avec un certain volume d'éther. D'après les solubilités relatives des acides dans les deux liquides, il se fera un partage entre les deux solvants. Si on remplace l'éther ainsi agité par une nouvelle quantité d'éther pur, l'eau cédera encore à l'éther un certain poids des divers acides, etc. C'est en somme ce qui se passe dans les épuisements que nous faisons, mais avec cette différence que l'éther se trouve constamment renouvelé.

MM. Berthelot et Jungfleisch (1) ont fait une étude « sur les bases qui président au partage d'un corps entre deux dissolvants ».

De leurs nombreuses expériences, ils ont pu déduire que :

« Un corps mis en présence simultanément de deux dissolvants, dans chacun desquels il peut se dissoudre séparément, ne se dissout jamais en totalité dans l'un d'eux à l'exclusion de l'autre. Quelle que soit la grandeur de la solubilité dudit corps dans l'un des dissolvants, quel que soit l'excès de volume de ce dissolvant, le corps soluble se partage toujours, entre les deux dissolvants, suivant une relation simple, le partage étant accompli et les deux liqueurs parvenues à un état définitif. Les quantités dissoutes par un même volume des deux liqueurs

(1) *Journ. Pharm. et Chim.*, 1869, II^e partie, p. 161.

sont entre elles dans un rapport constant. Nous désignerons ce rapport sous le nom de coefficient de partage. Il est indépendant des volumes relatifs des deux dissolvants, mais il dépend de la concentration et de la température. »

Les auteurs ont étudié différents mélanges, en particulier celui : acide sulfurique, eau et éther, mais sans citer les chiffres obtenus dans leurs expériences, et déduisant seulement ces conclusions : « L'éther ne le dissout d'une manière sensible (l'acide sulfurique) que lorsqu'il est concentré ; dès que la solution aqueuse est un peu étendue, la proportion d'acide que l'éther enlève, sans être absolument nulle, devient si petite qu'elle ne se prête plus à des mesures précises. »

Dans leurs expériences, les auteurs ont opéré de la façon suivante. Le corps étant dissous dans un des liquides, on ajoute un certain volume de l'autre liquide, puis on soumet le tout à une agitation violente et prolongée, les vases étant maintenus à une température fixe à l'aide d'un bain d'eau. De temps en temps, on dose le corps dissous dans l'un des dissolvants, jusqu'à ce qu'on obtienne des résultats constants, ce qui exige parfois une heure ou deux. A ce moment on dose le corps dissous dans chacune des deux liqueurs superposées. Le rapport entre le poids du corps dissous dans un même volume des deux solvants donne la valeur du coefficient de partage.

Nous avons établi les coefficients de partage des acides citrique, phosphorique et sulfurique entre l'eau et l'éther à diverses températures et pour des concentrations d'acides variables. Afin de rendre les résultats plus comparables, nous avons toujours employé les mêmes volumes relatifs d'eau et d'éther ; de plus, les poids des acides mis en expérience ont été sensiblement les mêmes dans chaque série d'essais. L'acide a été dissous dans l'eau, puis on a ajouté l'éther, et les flacons ren-

fermant le mélange ont été maintenus dans un bain d'eau, en les agitant fréquemment et violemment. Au bout de 3 heures, la liqueur aqueuse a été soulevée à l'aide d'un entonnoir à séparation; la solution étherée a été filtrée rapidement sur du coton sec pour retenir les gouttelettes aqueuses entraînées.

Les dosages d'acide citrique ont été opérés en évaporant un volume convenable des solutions et en laissant les capsules au bain-marie jusqu'à poids constant. Les acides phosphorique et sulfurique ont été dosés acidimétriquement sur des dilutions convenables. Les solutions étherées avaient été préalablement évaporées et le résidu repris par l'eau. Les résultats obtenus ont été consignés dans les tableaux suivants :

A. — *Acide citrique.*

Nos des essais	Poids d'acide mis en expérience	Volume de la solution aqueuse	Volume d'éther ajouté	Poids d'acide dissous dans 10 cc.		Coefficient de partage
				de la solution aqueuse	de la solution éthérée	
1 ^o Opéré à 0 ^o .						
1	25 gr.	50 cc.	400 cc.	4 gr. 00	0 gr. 0672	59
2	12 gr. 50	50 cc.	400 cc.	1 gr. 980	0 gr. 0246	80
3	5 gr.	50 cc.	400 cc.	0 gr. 796	0 gr. 0091	87
4	2 gr. 50	50 cc.	400 cc.	0 gr. 392	0 gr. 0045	87
2 ^o Opéré à 17 ^o .						
5	25 gr.	50 cc.	400 cc.	4 gr. 11	0 gr. 0476	86
6	12 gr. 50	50 cc.	400 cc.	2 gr. 105	0 gr. 0152	138
7	5 gr.	50 cc.	400 cc.	0 gr. 836	0 gr. 0051	164
8	2 gr. 50	50 cc.	400 cc.	0 gr. 419	0 gr. 0026	161
3 ^o Opéré à 30 ^o .						
9	25 gr.	50 cc.	400 cc.	4 gr. 26	0 gr. 0374	114
10	12 gr. 50	50 cc.	400 cc.	2 gr. 175	0 gr. 0119	183
11	5 gr.	50 cc.	400 cc.	0 gr. 888	0 gr. 0040	222
12	2 gr. 50	50 cc.	400 cc.	0 gr. 434	0 gr. 0017	248

B. — *Acide phosphorique.*

N ^{os} des essais	Nombre de cc. d'acide à 57,64 % mis en expérience	Volume de la solution aqueuse	Volume d'éther ajouté	Poids d'acide dissous dans 10 cc.		Coeffi- cient de partage
				de la solution aqueuse	de la solution éthérée	
1 ^o Opéré à 0 ^o .						
1	50 cc.	50 cc.	400 cc.	5 gr. 341	0 gr. 03185	167
2	25 cc.	50 cc.	400 cc.	2 gr. 8665	0 gr. 001041	2754
3	10 cc.	50 cc.	400 cc.	1 gr. 1319	0 gr. 000082	13803
4	5 cc.	50 cc.	400 cc.	0 gr. 5708	0 gr. 000033	17297
2 ^o Opéré à 30 ^o .						
5	50 cc.	50 cc.	400 cc.	5 gr. 6105	0 gr. 00401	1399
6	25 cc.	50 cc.	400 cc.	2 gr. 9277	0 gr. 004048	71757
7	20 cc.	100 cc.	800 cc.	1 gr. 1809	néant	∞
8	10 cc.	100 cc.	800 cc.	0 gr. 5831	néant	∞

C. — *Acide sulfurique.*

N ^{os} des essais	Nombre de cc. SO ³ H ² dilué vol. à vol. mis en expérience	Volume de la solution aqueuse	Volume d'éther ajouté	Poids d'acide dissous dans 10 cc.		Coeffi- cient de partage
				de la solution aqueuse	de la solution éthérée	
1 ^o Opéré à 0°.						
1	50 cc.	50 cc.	400 cc.	4 gr. 3059	0 gr. 01249	344
2	25 cc.	50 cc.	400 cc.	4 gr. 51008	0 gr. 00037	12189
3	20 cc.	100 cc.	800 cc.	1 gr. 8758	(moins de 0,000025)	plus de 75000
4	10 cc.	100 cc.	800 cc.	0 gr. 91563	néant	
2 ^o Opéré à 30°.						
5	50 cc.	50 cc.	400 cc.	4 gr. 5657	0 gr. 01128	405
6	25 cc.	50 cc.	400 cc.	4 gr. 5905	0 gr. 0000302	152003
7	20 cc.	100 cc.	800 cc.	1 gr. 1904	néant	∞
8	10 cc.	100 cc.	800 cc.	0 gr. 9502	néant	∞

On voit que, pour l'acide citrique, les coefficients de partage croissent nettement avec la température. Cette augmentation est beaucoup plus sensible encore pour les acides phospho-

rique et sulfurique. Pour l'acide phosphorique en particulier, nous voyons que, dans les essais 3 et 4, la quantité d'acide qui passe dans l'éther est encore nettement dosable, tandis que dans les essais 7 et 8 faits avec la même concentration, mais à 30° au lieu de 0°, il n'en passe plus trace. Il en est à peu près de même pour l'acide sulfurique. Alors que dans l'expérience 3 il passe une faible quantité d'acide, l'éther n'en dissout plus trace (7) si on opère à 30°.

Cette étude des coefficients de partage va nous permettre d'expliquer la présence, dans nos épuisements faits à froid, d'une forte quantité d'acide phosphorique et d'un peu d'acide sulfurique, alors que les mêmes épuisements faits à chaud n'entraînent que peu d'acide phosphorique et pas du tout d'acide sulfurique.

Une première raison nous est donnée par la différence de température. Les coefficients de partage sont en effet plus élevés à chaud qu'à froid.

Une seconde raison doit être la suivante : quand on épuise à chaud, dans un soxhlet, on emploie à peu près 100 cc. d'éther qui repasse toujours sur la solution aqueuse acide. Cet éther, anhydre au début, se sature d'eau peu à peu en traversant le produit à épuiser, de sorte qu'il concentre la solution des acides citrique, phosphorique et sulfurique. Une partie de l'eau dissoute est retenue par les acides entraînés par l'éther dans le récipient inférieur. Mais en redistillant, l'éther entraîne, à l'état de vapeur, une partie de l'eau qu'il avait dissoute, de sorte que la concentration de la solution aqueuse n'augmente bientôt plus.

Lorsqu'on épuise à froid, au contraire, on emploie environ un litre d'éther qui, passant continuellement anhydre, déshydrate de plus en plus le mélange des acides. Comme le coefficient de partage est plus faible à froid qu'à chaud et diminue également quand la concentration des acides augmente, on

peut prévoir que l'acide phosphorique et même l'acide sulfurique, finiront par être entraînés par l'éther.

Une expérience vient à l'appui de ces explications. Si, dans la lixiviation faite à chaud, on remplace, toutes les heures par exemple, le ballon contenant l'éther par un autre récipient renfermant un volume égal d'éther anhydre, on ne tarde pas à constater la présence de l'acide sulfurique dans les liquides d'épuisement.

La déduction qui s'impose, après ces expériences, c'est qu'en employant de l'éther saturé d'eau, la lixiviation, même faite à froid, doit entraîner peu d'acide phosphorique et pas d'acide sulfurique, car on évitera ainsi la concentration de la solution aqueuse acide.

Nous avons fait deux expériences analogues à celle *a*, du début de ce chapitre, mais en employant de l'éther pur saturé d'eau au lieu d'éther anhydre. Les liqueurs éthérées, évaporées et reprises par l'eau, ont été complétées à 100 cc.

b. — Acidité totale sur 50 cc. : 13 cc. 3 en soude décime soit 30 cc. 6 pour les 100 cc.

Recherche de l'acide sulfurique : néant.

Dosage de l'acide phosphorique, sur 75 cc. ; poids du pyrophosphate de magnésie, y compris la correction de solubilité, 0 gr. 009 = 0 gr. 00575 P_2O_5 , ce qui correspond à 1 cc. 62 de soude décime pour 75 cc., 2 cc. 16 pour 100 cc.

30 cc. 6 — 2 cc. 16 = 28 cc. 44, soit 0 gr. 19908 d'acide citrique au lieu de 0 gr. 200.

c. — Acidité totale sur 50 cc. : 14 cc. 85 de soude N/10^e, soit 29 cc. 7 pour 100 cc.

Acide sulfurique : néant.

Acide phosphorique sur 50 cc. : 0 gr. 0035 en pyrophosphate = 0 gr. 002238 P_2O_5 , soit 0 cc. 63 de soude décinormale 50 cc., 1 cc. 26 pour 100 cc.

29 cc. 7 — 1 cc. 26 = 28 cc. 44, soit 0 gr. 19908 d'acide citrique cristallisé, au lieu de 0 gr. 200.

Ces deux dosages confirment entièrement notre hypothèse. Alors que dans l'essai *a* l'éther anhydre entraîne 0 gr. 1648 d'anhydride phosphorique et 0 gr. 0168 d'acide sulfurique, l'éther hydraté employé dans les essais *b* et *c* ne dissout pas d'acide sulfurique, et seulement 0 gr. 00765 et 0 gr. 00384 d'anhydride phosphorique.

Dans les trois essais *a*, *b* et *c*, nous avons mis à dessein 0 gr. 70 d'acide sulfurique, quantité plus que suffisante pour mettre en liberté tout l'acide phosphorique en plus de l'acide citrique. Comme nous connaissions à l'avance le poids d'acide citrique à déplacer, nous aurions pu mettre beaucoup moins d'acide sulfurique. Mais dans la pratique, lorsqu'il s'agit d'un petit-lait par exemple, on peut n'avoir qu'une idée très approximative du poids d'acide citrique à doser, et il vaut mieux alors, pour être sûr de le mettre entièrement en liberté, employer un excès notable d'acide sulfurique. C'est ce cas général que nous avons voulu envisager, en l'exagérant même un peu avec intention.

Voyons maintenant si ces dosages sont également exacts quand on opère en présence d'acide acétique. Deux essais ont été effectués, en opérant de façon analogue à celui *a* décrit au début de ce chapitre, mais en ajoutant au mélange de citrate et de phosphate de soude, et avant de l'évaporer, 1 cc. d'acide acétique pur.

Afin de faciliter les dosages, nous avons complété finalement les liqueurs aqueuses à 101 cc. au lieu de 100, ce qui nous a permis de faire deux prises de 50 cc. chacune. La première sert au dosage de l'acidité totale, ensuite au dosage de l'acide phosphorique, s'il y a lieu. On utilise la seconde pour le dosage de l'acidité volatile, suivant le mode opératoire adopté dans le chapitre précédent. Il suffit, pour tenir compte de ce

volume de 101 cc., de rapporter à 100 d'abord, puis d'ajouter 1 pour 100 au résultat trouvé pour avoir le poids total d'acide citrique.

C'est cette façon d'opérer que nous suivrons dans le chapitre ci-après pour le dosage de l'acide citrique dans le lait, mais en réduisant seulement un peu la dose d'acide sulfurique.

d. — Acidité totale sur 50 cc. : 22 cc. 75 soude décime

Acidité volatile sur 50 cc. : 8 cc. 65 »

Acide sulfurique : néant

Acide phosphorique : néant

$22,75 - 8,65 = 14,1$ pour 50 cc. ; 28 cc. 2 pour 100 cc. ;
 $28,2 + 0,282 = 28,482$ pour les 101 cc., soit 0 gr. 19937 au lieu de 0 gr. 200.

e. — Acidité totale sur 50 cc. : 22 cc. 25 soude décime

Acidité volatile sur 50 cc. : 8 cc. 1 »

Acide sulfurique : néant

Acide phosphorique : néant

$22 \text{ cc. } 25 - 8 \text{ cc. } 1 = 14 \text{ cc. } 15$ pour 50 cc. ; 28 cc. 3 pour 100 ;
 $28,3 + 0,283 = 28,583$ pour les 101 cc., soit 0 gr. 20008 au lieu de 0 gr. 200.

Ces résultats sont presque parfaits. Nous remarquons que, dans ces deux derniers essais, il n'est pas passé trace d'acide phosphorique, et pourtant, nous avons suivi la même technique que dans les essais *a*, *b* et *c*. Seule la température a varié un peu. Tous ces épuisements ont été faits à la température ambiante du laboratoire. Or, tandis que les trois premiers ont été faits à 8° environ, pour les deux autres, la température était de 14 à 15°.

Dans les dosages que nous ferons plus loin, la température sera plus élevée encore, 18° à 20° ; dans un seul d'entre eux il y a eu de l'acide phosphorique entraîné par l'éther. Il est vrai qu'il faut remarquer que la quantité de phosphates en présence était moindre et que nous avons employé également un volume plus faible d'acide sulfurique.

QUATRIÈME PARTIE

CHAPITRE XI

DOSAGE DE L'ACIDE CITRIQUE DANS LES LAITS DE FEMME, DE VACHE, DE CHÈVRE, D'ÂNESSE, DE BREBIS ET DE JUMENT

De l'étude approfondie des diverses questions qui font l'objet de la III^e partie de ce travail, il résulte donc un procédé permettant de doser l'acide citrique dans le lait. Voici, assez succinctement résumé, le procédé définitif auquel nous nous sommes arrêté ; pour avoir de plus amples détails, il suffira de se reporter aux deux chapitres précédents.

200 cc. de lait sont additionnés de 100 cc. d'acide acétique à 2 pour 100, le mélange porté à l'ébullition pendant quelques instants au réfrigérant ascendant, et filtré après refroidissement. 150 cc. de ce liquide clair, correspondant par conséquent à 100 cc. de lait, sont évaporés au bain-marie. Quand l'extrait devient pâteux, on l'additionne de 2 à 3 gr. de silice purifiée et on agite alors, presque constamment, jusqu'à dessiccation complète. Après refroidissement, on ajoute 3 cc. d'acide sulfurique dilué (à 0 gr. 20 SO^4H^2 par centimètre cube) et on laisse en contact pendant 2 à 3 heures, en triturant de temps en temps.

Pour les laits de femme, de chèvre, d'ânesse et de brebis,

qui renferment moins d'acide citrique que le lait de vache, la dose d'acide peut être réduite à 2 cc. 5 ou même 2 cc.

On incorpore alors à la masse 3 gr. de silice ; puis le produit pulvérulent obtenu est introduit dans une petite allonge en verre et épuisé à l'éther pur saturé d'eau.

Dans tous les dosages que nous avons effectués, nous avons recueilli un litre d'éther, quantité plus que suffisante, ainsi que nous avons pu le constater, pour que tout l'acide citrique soit entraîné. Cependant il est utile de le vérifier pour chaque épuisement.

L'éther est évaporé rapidement, le résidu repris par l'eau et les solutions aqueuses complétées à un volume déterminé. Cette solution renferme, en plus de l'acide citrique, de l'acide acétique et quelquefois un peu d'acide phosphorique. Sur une partie de la solution, on dose l'acidité totale, puis l'acide phosphorique s'il y a lieu. La deuxième partie est employée au dosage de l'acidité volatile. En retranchant de l'acidité totale celle provenant des acides acétique et phosphorique, on obtient l'acidité due à l'acide citrique, et par suite le poids de ce dernier.

Nous avons appliqué ce procédé au dosage de l'acide citrique dans un certain nombre de laits d'origines diverses et fournis par différents animaux. Nos essais ont porté sur quatre laits de vache provenant d'une étable située aux environs de Paris ; cinq laits de vache pris dans des dépôts à Paris ; quatre laits de chèvre ; quatre laits d'ânesse ; un lait de femme, mélange de trois échantillons ; un lait de brebis, mélange de deux échantillons différents, et un lait de jument.

Nous avons joint, au dosage de l'acide citrique, l'analyse complète de chacun des laits. Seuls, les laits d'ânesse, par leur teneur un peu faible en beurre et en substances albuminoïdes et leur richesse en lactose, semblent s'éloigner légèrement des moyennes généralement admises. Tous les autres sont à peu près normaux comme composition.

Sauf les laits de dépôt, tous ces échantillons ont été prélevés par nous-même, ou en notre présence, et, autant que possible, en prenant l'échantillon sur le mélange complet d'une traite. L'acide citrique a été dosé aussitôt après le prélèvement, de façon à éviter la cause d'erreur due à la formation d'acide lactique par fermentation. La plupart des laits de dépôt sont pasteurisés, de sorte que la fermentation, dans ces échantillons, était très réduite, sinon nulle, ainsi qu'en témoignent les dosages d'acidité.

L'absence d'acide lactique dans le lait a une grande importance pour l'exactitude de nos dosages. Cet acide étant très soluble dans l'éther, il est évident qu'il sera entraîné par lui et dosé finalement comme acide citrique. Il est donc indispensable de faire les dosages aussitôt après la traite du lait.

Certains auteurs, entre autres Béchamp (1), prétendent que le lait renferme normalement de l'acide lactique. On peut se demander si cet acide existe bien réellement dans la glande mammaire, ou s'il n'est pas dû uniquement, ainsi que nous le croyons, à une fermentation qui ne commencerait à se produire qu'après la traite du lait, grâce aux ferments toujours présents dans le lait frais.

L'essai qui suit va nous démontrer que cet acide n'existe pas dans le lait frais, tout au moins à l'état libre. Nous avons pris, pour cette expérience, le lait inscrit au n° 8 dans nos tableaux. Ce lait avait une acidité à la phtaléine correspondant à 46 cc. de soude normale par litre.

Sur un échantillon semblable à celui qui nous a servi à doser l'acide citrique, nous avons recherché l'acide lactique libre. Pour cela nous avons préparé le petit-lait acétique de la même façon que pour notre dosage, et épuisé ensuite à l'éther l'extrait de ce petit-lait, mais sans y ajouter d'acide sulfurique ;

(1) *Encyclopédie Frémy*, 75, p. 1170.

500 cc. d'éther ont été recueillis, évaporés ; le résidu repris par l'eau, filtré, puis évaporé au bain-marie. Nous avons obtenu ainsi une trace (moins de 1/2 milligramme) de résidu absolument neutre. Ce lait ne contenait donc ni acide lactique ni acide citrique libres.

Nous ne pensons pas non plus que l'acide lactique puisse exister dans le lait frais, même à l'état de combinaison. S'il existait à l'état de lactate, dans notre procédé de dosage de l'acide citrique, il serait mis en liberté, en même temps que ce dernier, par l'acide sulfurique, et se dissoudrait dans l'éther.

A part une seule exception, il n'est passé, dans aucun de nos dosages dans le lait, de traces sensibles d'acide phosphorique, de sorte que dans la liqueur aqueuse finale, il ne restait plus, après entraînement de l'acide acétique par la vapeur d'eau, que l'acide citrique seul. Dans la plupart de nos essais, nous avons évaporé ce liquide au bain-marie jusqu'à poids constant. Ce poids, multiplié par 1,0937 pour le ramener à l'état d'acide citrique à une molécule d'eau, concordait, à très peu de chose près, avec celui donné par le dosage acidimétrique.

Or 1 cc. de soude décime correspond à 0 gr. 009 d'acide lactique, et à 0 gr. 007 seulement d'acide citrique cristallisé. Si donc l'acide citrique avait été mélangé d'une quantité appréciable d'acide lactique, le poids du résidu obtenu par évaporation aurait été supérieur au poids calculé d'après l'acidité (1).

Nous pouvons donc affirmer que le lait frais ne renferme pas d'acide lactique, libre ou combiné, en quantité appréciable.

(1) Les réactifs colorés (Uffelmann et Berg), qu'on emploie habituellement pour caractériser l'acide lactique, ne pouvaient être utilisés ici. Ces réactifs sont, en effet, sensibilisés non seulement par l'acide lactique, mais par tous les acides-alcools, dont l'acide citrique.

Les résultats des dosages d'acide citrique et des analyses des différents laits que nous avons examinés, ont été réunis dans les tableaux qui suivent, tableaux dans lesquels les laits ont été groupés suivant leur origine.

Nous allons donner d'abord, pour les quatre premiers échantillons seulement, un peu plus de détails sur le dosage de l'acide citrique. Pour chacun d'eux nous avons recueilli un volume d'éther égal à un litre. Comme nous l'avons dit plus haut, les liquides aqueux ont été complétés à 101 cc.

1. — Durée de l'épuisement, 60 heures environ.

Acidité totale sur 50 cc. : 26 cc. 5 en soude décime

Acidité volatile sur 50 cc. : 11 cc. 6 »

Recherche de SO_4H^2 : négative

Recherche de P^2O^5 : négative

$26 \text{ cc. } 5 - 11 \text{ cc. } 6 = 14 \text{ cc. } 9$, soit 29 cc. 8 pour 100 cc. ;
 $29,8 + 0,298 = 30,098$ pour 101 cc. ;

$30,098 \times 0,007 = 0 \text{ gr. } 21068$ d'acide citrique.

2. — Durée de l'épuisement, 55 heures environ.

Acidité totale sur 50 cc. : 28 cc. 7 en soude décime

Acidité volatile sur 50 cc. : 11 cc. 7 »

Acide sulfurique : néant

Acide phosphorique : néant

$28 \text{ cc. } 7 - 11 \text{ cc. } 7 = 17 \text{ cc.}$, soit 34 cc. pour 100 cc. ; 34,34 pour 101 cc. ; $34,34 \times 0,007 = 0 \text{ gr. } 24038$ d'acide citrique.

3. — Durée de l'épuisement, 50 heures.

Acidité totale sur 50 cc. : 29 cc. 15 soude décime

Acidité volatile sur 50 cc. : 12 cc. 15 »

Acide sulfurique : néant

Acide phosphorique : néant

$29 \text{ cc. } 15 - 12 \text{ cc. } 15 = 17 \text{ cc.}$; 34 cc. pour 100 ; 34 cc. 34 pour 101 cc. ; soit encore 0 gr. 24038 d'acide citrique.

4. — Durée de l'épuisement, 55 heures environ.

Acidité totale sur 50 cc. : 24 cc. 3 de soude décime

Acidité volatile sur 50 cc. : 10 cc. 3 de soude décime

Acide sulfurique : néant »

Acide phosphorique dosé sur 50 cc. : 0 gr. 002 pyrophosphate de magnésie = 0 gr. 001379 P^2O^5 , ce qui correspond à 0 cc. 39 de soude N/10^e pour 50 cc. ;

24 cc. 3 — (10 cc. 3 — 0 cc. 39) = 13 cc. 61 pour 50 cc. ;
27 cc. 22 pour 100 cc. ; 27 cc. 492 pour 101 ; $27,492 \times 0,007$
= 0 gr. 1924 d'acide citrique cristallisé.

Ce quatrième liquide est le seul qui ait renfermé un peu d'acide phosphorique. Dans tous les autres dosages, l'éther n'en a pas dissous de trace appréciable.

Laits de vache individuels (ferme des environs de Paris).

Numéros d'ordre	1	2	3	4	Moyenne
Densité à 15°.	1031,8	1029,7	1030,8	1030,2	1030,6
Extrait à 100°.	138,4	128,9	128,8	128,1	131,05
Cendres.	8,25	8,55	8,3	7,75	8,21
Beurre.	42,5	39,7	35,5	37,0	38,67
Lactose anhydre.	49,17	47,71	47,75	48,88	48,38
Substances albuminoïdes et indéterminé.	38,48	32,94	37,25	34,47	35,79
Chlorure de sodium.	2,15	2,45	1,95	2,05	2,15
Anhydride phosphorique.	1,520	1,357	1,389	1,389	1,414
Acidité en cc. de soude normale. 16 cc. 17 cc. 18 cc. 16 cc. 16 cc. 75					
Acide citrique cristallisé . . .	2,107	2,404	2,404	1,924	2,210

Laits de vache de dépôts.

Numéros d'ordre	5	6	7	8	9	Moyenne
Densité à 15°.	1032,4	1032,3	1031,7	1031,0	1031,8	1031,8
Extrait à 100°.	129,2	129,1	130,3	128,1	129,9	129,32
Cendres.	7,2	7,3	7,4	7,4	7,5	7,36
Beurre.	37,8	37,9	36,5	37,6	38,4	37,64
Lactose anhydre.	47,52	48,45	48,67	46,74	48,51	47,98
Substances albuminoïdes et indéterminé.	36,68	35,45	37,73	36,36	35,49	36,34
Chlorure de sodium	»	»	2,05	1,8	1,8	»
Anhydride phosphorique.	»	»	»	1,357	1,389	»
Acidité en cc. de soude N.	»	»	»	16 cc.	15 cc.	»
Acide citrique.	2,107	2,049	2,049	1,958	2,037	2,040

Laits de chèvre individuels.

Numéros d'ordre	10	11	12	13	Moyenne
Densité à 15°.	1029,5	1029,7	1029,4	1029 2	1029,45
Extrait à 100°.	106,5	136,5	125,4	113,3	120,42
Cendres	8,0	8,3	8,2	8,4	8,22
Beurre.	21,2	45,0	37,2	27 4	32,7
Lactose anhydre.	43,24	44 51	46,91	42 55	44,30
Substances albuminoïdes et in- déterminé.	34 06	38,69	33 09	34,95	35,20
Chlorure de sodium	3,5	3,0	3,3	3,7	3,4
Anhydride phosphorique.	1,058	1,493	1,357	1,466	1,343
Acidité en soude N.	8 cc. 5	13 cc. 5	11 cc.	12 cc	11 cc. 25
Acide citrique.	1,591	1,471	1,075	1,408	1,886

Laits d'ânesse individuels.

Numéros d'ordre	14	15	16	17	Moyenne
Densité à 15°.	1032,5	1034,3	1032,9	1034,1	1033,45
Extrait à 100°.	96,0	95,2	92,3	98,2	95,42
Cendres.	3,9	4,35	3,8	3,45	3,87
Beurre.	8,7	11,6	6,1	6,6	8,25
Lactose anhydre.	70,67	68,43	65,53	69,47	68,52
Substances albuminoïdes et in- déterminé.	12,73	10,82	16,87	18,68	14,78
Chlorure de sodium	0,95	0,45	0,80	0,55	0,68
Anhydride phosphorique.	0,733	1,140	0,517	0,733	0,781
Acidité en soude N.	5 cc.	5 cc.	4 cc.	6 cc.	5 cc.
Acide citrique.	0,791	1,273	0,905	0,848	0,954

Numéros d'ordre	<i>Lait de femme</i>	<i>Lait de brebis</i>	<i>Lait de jument</i>
	Mélange de trois échantillons différents	Mélange de deux échantillons différents	
	18	19	20
Densité à 15°	1030,2	1038,9	1037,1
Extrait à 100°.	134,3	145,5	105,5
Cendres.	2,35	9,25	4,95
Beurre	40,9	30,20	8,4
Lactose anhydre.	71,12	49,38	71,83
Substances albuminoïdes et in- déterminé.	19,93	56,67	20,32
Chlorure de sodium.	0,85	2,05	0,55
Anhydride phosphorique	0,207	2,036	0,652
Acidité en cc. soude N.	2 cc. 5	18 cc. 5	9 cc. 5
Acide citrique.	0 gr. 785	1 gr. 075	2 gr. 198

Dans ces analyses, les matières albuminoïdes ont été évaluées en retranchant du poids de l'extrait le poids du beurre, du sucre de lait et des matières minérales ; comme le chiffre ainsi obtenu comprend, en plus de la caséine, certains produits (comme l'acide citrique) détruits par la chaleur et qu'on ne retrouve plus ou en partie seulement dans les cendres, nous avons inscrit ce chiffre calculé sous la désignation de matières albuminoïdes et indéterminé.

Quant aux dosages de l'acide citrique, nous voyons que les résultats obtenus par notre procédé sont nettement supérieurs à la majorité des chiffres donnés jusqu'ici. En effet, Henckel (1) avait trouvé dans le lait de vache 0,9 à 1 gr. par litre d'acide citrique. Vaudin (2) donne comme chiffres 1 gr. à 1 gr. 50 pour le lait de vache et 0 gr. 6 à 0 gr. 8 pour le lait de jument. Scheibe (3) l'a dosé dans le lait de chèvre : 1 gr. à 1 gr. 50 par litre, et a pu seulement constater sa présence dans le lait de femme.

Ces différences avec nos résultats ne peuvent être dus, ainsi que nous l'avons montré au début de notre travail, qu'au manque de précision des méthodes suivies par ces auteurs.

(1) Henckel, *Ch. Centralblat*, t. XIX, p. 1561, 1888, et *Jahr. f. Thierch.*, t. XXI, p. 129, 1891.

(2) Vaudin, *Ann. de l'Inst. Pasteur*, t. VIII, p. 502, 1894.

(3) Scheibe, *Jahr. f. Thierch*, t. XXI, p. 130, 1891.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

I. — Les procédés de dosage de l'acide citrique dans le lait indiqués par Soxhlet, Henckel, Scheibe et Vaudin, manquent totalement d'exactitude. Celui préconisé par Denigès est également très approximatif. De plus, la réaction sur laquelle se base cet auteur ne peut être utilisée pour établir un procédé de dosage pondéral exact.

II. — Si on épuise à l'éther, après l'avoir trituré avec un excès d'acide sulfurique, l'extrait d'un petit-lait obtenu en portant à l'ébullition le lait additionné d'acide acétique, l'éther dissout seulement l'acide citrique, de l'acide acétique et un peu d'acide phosphorique.

III. — A chaud, l'acide citrique est décomposé par l'acide phosphorique concentré ; il est donc nécessaire d'opérer à froid l'épuisement étheré.

Nos recherches semblent montrer que l'action de l'acide phosphorique sur l'acide citrique est analogue à celle produite par l'acide sulfurique.

IV. — L'acide citrique libre peut être dosé en neutralisant sa solution aqueuse par l'eau de baryte, précipitant le citrate tribarytique formé par l'alcool et dosant la baryte dans le précipité ainsi obtenu.

V. — On peut titrer un citrate, en mettant l'acide citrique en liberté par un excès d'acide sulfurique dilué, épuisant à chaud le mélange par l'éther, et pesant, après dessiccation, le résidu étheré.

VI. — On ne peut opérer la séparation quantitative de l'acide citrique et de l'acide phosphorique en précipitant ce dernier par la chaux, la baryte, l'acétate de fer ou l'acétate d'urane, car le phosphate insoluble obtenu retient toujours une partie de l'acide citrique.

VII. — L'acide citrique ne peut donc être dosé, en présence d'acide acétique et d'acide phosphorique, qu'en déterminant l'acidité volatile et l'acide phosphorique contenus dans le mélange, et retranchant de l'acidité totale celle due aux acides acétique et phosphorique ainsi dosés.

VIII. — La détermination des coefficients de partage des acides citrique, phosphorique et sulfurique entre l'eau et l'éther, à des concentrations et des températures différentes, nous a permis d'apporter des améliorations notables à l'épuisement de l'extrait du petit-lait par l'éther.

IX. — De l'étude approfondie des questions qui font l'objet de la troisième partie de notre travail, et que nous venons de résumer, nous avons pu déduire un procédé exact permettant de doser l'acide citrique du lait.

X. — D'après des dosages faits par ce procédé, le lait de vache renferme, en moyenne et par litre, 2 gr. 10 d'acide citrique ; le lait de chèvre, 1 gr. 40 ; le lait d'ânesse, 1 gr. ; le lait de femme, 0 gr. 80 ; le lait de brebis, 1 gr. 10 ; et le lait de jument, 2 gr. 20 environ.

